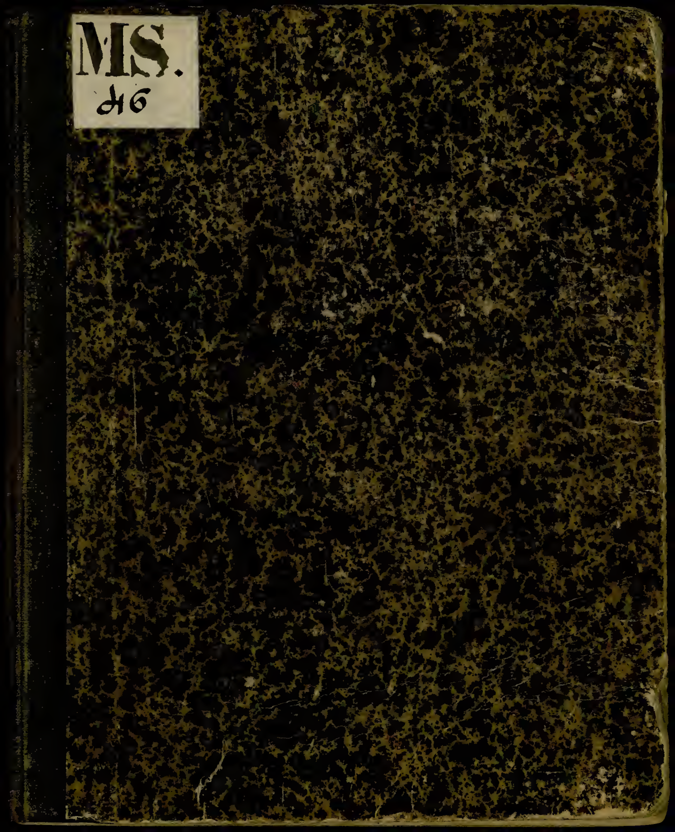
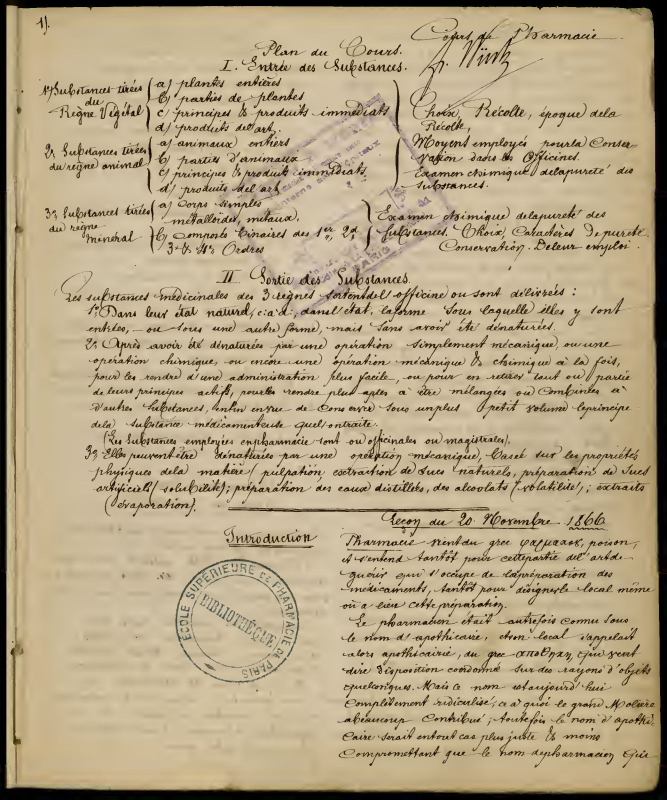

MS.
46

A. Würtz

Cours de pharmacie professé à l'École supérieure de pharmacie de Strasbourg en 1866-1867 par Mr Oppermann

offert à la Bibliothèque de l'École de pharmacie de Paris

6. juin 94 Antoine Würtz



Cours de Pharmacie
A. Wurtz

Plan du Cours.

I. Entrée des Substances.

1° Substances tirées du Règne Végétal
- a) plantes entières
- b) parties de plantes
- c) principes & produits immédiats
- d) produits de l'art.

2° Substances tirées du règne animal
- a) animaux entiers
- b) parties d'animaux
- c) principes & produits immédiats
- d) produits de l'art.

Choix, Récolte, époque de la Récolte,
Moyens employés pour la Conservation dans les Officines.
Examen chimique de la pureté des substances.

3° Substances tirées du règne minéral
- a) Corps simples métalloïdes, métaux.
- b) Composés binaires des 1er, 2d, 3e & 4e Ordres

Examen chimique de la pureté des substances. Choix, Caractères de pureté. Conservation. De leur emploi.

II. Sortie des Substances.

Les substances médicinales des 3 règnes sortent de l'officine ou sont délivrées :

1° Dans leur état naturel, c.à.d., dans l'état, la forme sous laquelle elles y sont entrées, — ou sous une autre forme, mais sans avoir été dénaturées.

2° Après avoir été dénaturées par une opération simplement mécanique, ou une opération chimique, ou encore une opération mécanique & chimique à la fois, pour les rendre d'une administration plus facile, — ou pour en retirer tout ou partie de leurs principes actifs, pour les rendre plus aptes à être mélangées ou combinées à d'autres substances, enfin en vue de conserver sous un plus petit volume le principe de la substance médicamenteuse quel on traite.

(Les substances employées en pharmacie sont ou officinales ou magistrales).

3° Elles peuvent être dénaturées par une opération mécanique, basée sur les propriétés physiques de la matière (pulpation, extraction de sucs naturels, préparation de sucs artificiels (solubilité); préparation des eaux distillées, des alcoolats (volatilité); extraits (évaporation).

Leçon du 20 Novembre 1866.

Introduction

Pharmacie vient du grec φαρμακος, poison. Il s'entend tantôt pour cette partie de l'art de guérir qui s'occupe de la préparation des médicaments, tantôt pour désigner le local même où a lieu cette préparation.

Le pharmacien était autrefois connu sous le nom d'apothicaire, et son local s'appelait alors apothicairie, du grec αποθηκη, qui veut dire disposition coordonnée sur des rayons d'objets quelconques. Mais ce nom est aujourd'hui complètement ridiculisé; ce à quoi le grand Molière a beaucoup contribué; toutefois le nom d'apothicaire serait en tout cas plus juste & moins compromettant que le nom de pharmacien qui

après tout veut dire débitant de poisons, empoisonneur ; mais enfin l'usage a prévalu.

Quoiqu'il en soit la pharmacie a pour but & pour objet la récolte des substances employées, leur conservation, la constatation de leur pureté et leur transformation en médicaments.

Et d'abord la Récolte exige de la part du pharmacien des connaissances très étendues, toutes les substances, il est vrai, ne peuvent pas être récoltées par le pharmacien lui-même. Autrefois la proportion des substances pouvant être récoltées était bien plus considérable ; mais aujourd'hui ce sont les pays lointains surtout qui fournissent la majeure partie de ces substances, et le nombre des drogues qui nous viennent de loin ne manquera pas d'augmenter tous les jours ; car les contrées de l'Equateur et des Tropiques ne nous sont encore qu'imparfaitement connues, et il est facile de prévoir qu'à mesure que ces pays seront mieux connus, ils nous enverront en bien plus grand nombre leurs produits médicamenteux ; surtout ceux tirés du règne végétal :

Mais si dans la plupart des cas la récolte elle-même est impossible, le pharmacien n'en doit pas moins être capable de constater si ce qu'on lui envoie est bien ce qu'il demandait, & de reconnaître la substance à des caractères physiques & surtout à des propriétés chimiques

D'ailleurs même pour les substances, soit végétaux, soit minéraux qu'il peut être dans le cas de récolter lui-même, le pharmacien doit pouvoir les distinguer à leurs caractères extérieurs, et les soumettre à des expériences chimiques ayant pour but de vérifier leur nature.

Par ex : un pharmacien qui n'aurait pas les connaissances nécessaires ne pourrait pas distinguer la feuille de la digitale de la feuille du Verbascum Thapsus avec laquelle la première a une grande analogie, la feuille de la Ciguë des feuilles d'autres ombellifères à peu près semblables ; pour le premier cas par exemple, il pourra donner, ou bien, en place de la feuille de Bouillon blanc, qui est un émollient purement & simplement, celle de digitale qui, étant d'une activité considérable, agira nécessairement comme poison, employée à la dose à laquelle se prescrit la feuille du Verbascum, ou bien à la place d'un médicament actif & jouissant de propriétés spécifiques, une substance

Première partie.

Entrée des Substances

Substances simples, non composées, employées en pharmacie, fournies par la nature ou tirées du commerce ou de l'industrie ——

Substances médicamenteuses (Drogues simples) qui entrent dans l'officine.

1°. Substances tirées du règne végétal :
a) Plantes entières.
b). Parties de plantes.
c) Principes & produits immédiats
d) Produits de l'Art.

2°. Substances tirées du règne animal :
a) Animaux entiers
b) Parties d'Animaux.
c) Principes & produits immédiats
d) Produits de l'art.

Choix, élection, récolte, époque de la récolte.
Conservation ; moyens employés en pharmacie pour la conservation.
Examen chimique de la pureté des Substances.

3°. Substances tirées du règne minéral.
a) Corps simples : Métalloïdes, Métaux.
b) Combinaisons binaires.

Choix, élection. Caractères de pureté.
Conservation. De leur emploi

Deuxième Partie.

Sortie des Substances

Les substances médicinales sont délivrées en sortant de l'officine ou bien

1°. Dans leur état naturel, dans l'état et la forme sous laquelle elles sont entrées, ou sous une autre forme, mais sans avoir été dénaturées

Conservation des matières dans leur état naturel. – Préparation des poudres et des Espèces. – Division de nos matières. – Pulvérisation ; modes divers de pulvérisation.

2°) Après avoir été dénaturées par une opération simplement mécanique ou une opération chimique, ou une opération chimique & mécanique à la fois, en vue de les rendre d'une —

administration plus facile, ou d'en retirer tout ou partie de leurs principes actifs, ou de les rendre plus aptes à être mélangées ou combinées à d'autres substances, ou de conserver sous un plus petit volume le principe médicamenteux de la substance que l'on traite.

Les substances employées en pharmacie et les préparations sont ou officinales ou magistrales.

1°) Substances dénaturées par des opérations mécaniques ou des opérations basées sur des propriétés physiques de la matière. — Pulpation, expression. — Extraction des sucs naturels. — Préparation des sucs artificiels. — (Solubilité). — Préparation des eaux distillées des Alcoolats (Volatilité, vaporisation), des Extraits.

2°) Par une opération chimique ou chimique & mécanique: Composés organiques & inorganiques employés en pharmacie. Extraction & préparation des Bases, des Sels. — Règles de préparation des Composés.

relativement inerte et qui sera loin de produire les effets qu'on en attendait; il est donc évident qu'un homme n'ayant pas les connaissances exigées sera exposé à bien des erreurs dans l'exercice de la pharmacie, erreurs dont le résultat peut être bien souvent fatal.

La substance récoltée, il s'agit aussi de la conserver, et par conséquent il importe de connaître quelles sont les substances les plus altérables, quelles sont les altérations propres à telle ou telle substance, quelles sont les conditions favorables ou défavorables à leur conservation. Parmi les matières qui prédisposent le plus les substances médicamenteuses à l'altération, à la destruction, il faut d'abord citer les matières fermentescibles, telles que albumine & autres matières organiques azotées; mais c'est surtout l'Eau dont il faut tenir compte; car la présence de l'Eau peut déterminer ou bien la destruction, ou bien des modifications considérables, et une substance privée d'eau a beaucoup de chances de se conserver indéfiniment.

On sait qu'une chaleur pas trop forte favorise singulièrement certaines fermentations & la destruction de certaines substances organiques; il n'en est pas de même d'une chaleur excessive; on cite en effet des cadavres de nègres qui après leur mort sont restés exposés sur le sol à la chaleur tropicale des déserts du Darfour ou de la Nubie, et qui se sont conservés parfaitement depuis un temps assez considérable; en effet à peine mortifiée la substance organique de leur corps s'est trouvée soumise à l'action puissante d'un soleil ardent, qui en a amené la dessiccation totale, avant qu'aucun phénomène de putréfaction ait pu se manifester.

D'autre part nous voyons les grands froids agir dans le même sens, et on voit au Mt St Bernard le corps parfaitement conservé d'un conscrit qui a péri dans les neiges en 1800; ici il n'y a plus dessiccation, expulsion de l'Eau, comme dans l'action précédente; il y a en simple congélation. Il est à remarquer cependant que le froid excessif n'agit plus comme conservateur des substances organiques; il peut même avoir sur elles une influence destructrice: c'est ainsi que des navigateurs qui ont fait des voyages au pôle Nord et qui se sont trouvés dans le cas de subir un froid de −52° ou −54°, ont observé une véritable destruction des matières organisées, comme la viande, par exemple: cette destruction, à

vrai dire, n'est pas une putréfaction, elle paraît être plutôt une désagrégation, effet de la congélation de l'Eau et de la rupture des Cellules qui s'ensuit.

La Conservation des substances organiques est d'une grande importance et demande beaucoup de soins; prenons par exemple le quina; cette écorce, conservée dans des magasins humides, ne tarde pas à perdre en grande partie ses propriétés; ce qui provient probablement de ce que, en présence d'une certaine quantité d'Eau, le tannin qui existe tout formé dans le quinquina se porte sur la quinine, s'y combine & forme par suite un tannate de quinine insoluble, et que l'Ebullition avec l'Eau, la Coction ne pourra plus entraîner en dissolution.

Après la Conservation des Substances, il s'agit d'en retirer les principes actifs soit à l'Etat de pureté soit à l'Etat de suspension dans un menstrue quelconque; c'est ici surtout que les Connaissances chimiques deviennent nécessaires, aussi les progrès de la Pharmacie sont-ils intimement liés aux progrès des sciences physiques & naturelles.

Cependant la Pharmacie a aussi un domaine à elle propre, c'est la Pharmacotechnie magistrale ou Réceptuire; c'est un art spécial à la pharmacie et qui a pour but de combiner des Substances souvent fort disparates pour les faire servir aux usages de la médecine. Par exemple, dans le cas où le médecin prescrirait des substances ne s'associant pas, ne se dissolvant pas, l'art de la réceptuire vient à l'aide du pharmacien et lui permet, avec un peu d'habileté & d'expérience, de réussir dans l'exécution de la formule magistrale. — Comment faire par exemple pour associer une résine à de l'Eau pour tenir un corps gras en parfaite suspension dans de l'Eau, quasiment en dissolution? ou encore comment faire pour administrer sous forme d'onguents ou de baumes liquides les alcaloïdes qui y sont ou ne peuvent plus insolubles. Dans l'un ou l'autre cas, les différentes substances se superposeront par ordre de densités; il faut, dans ces différents cas, savoir se tirer d'affaire: or, pour les Corps gras, par exemple, il y en a parmi eux qui agissent comme de véritables acides; pour faire par conséquent un onguent dont la substance active soit un alcaloïde, on emploiera comme excipient un mélange d'acide oléique & de stéarine; l'acide oléique formera une combinaison saline avec l'alcaloïde, combinaison soluble dans la stéarine,

Et l'alcaloïde se trouvant ainsi en dissolution complète agira beaucoup plus énergiquement que s'il n'était qu'en suspension dans un corps gras neutre (pommade de vératrine); de même pour servir un alcaloïde sous forme d'huile, on prendra l'acide oléique qui dissoudra le principe actif avec la plus grande facilité, ce qui sera une garantie d'activité du remède. — De même pour le Cold-Cream, l'eau étant incompatible avec la cire & le spermaceti, on arrive à mélanger le tout convenablement par une agitation prolongée; mais on y arrive beaucoup plus rapidement en ajoutant au mélange un peu de borax & agitant le tout ensemble. (Le borax peut être employé dans les cas où la pommade ne renferme pas de principe actif particulier, de matière médicamenteuse proprement dite).

Ou encore pour maintenir en suspension dans de l'eau une résine ou une gomme-résine (émulsion), on peut mélanger la résine avec de la gomme dans un mortier en fer, on ajoute de l'alcool que l'on enflamme; sous l'influence de cette température, la matière résineuse se fluidifie, imprègne la gomme, et en travaillant le tout avec de l'eau, on obtient une émulsion des plus homogènes.

La pharmacie n'est donc pas seulement une science, elle est aussi un art.

Quelques définitions.

On appelle Drogue ou substance médicinale toute substance douée de propriétés médicinales, mais encore en son état naturel, c.à.d. fournie par la nature ou les arts industriels, & employée ensuite directement sans avoir subi de modifications.

Un Médicament, suivant le Codex, est toute substance introduite dans l'organisme en vue de remédier à un état de maladie. Cette définition n'est pas générale, car elle ne mentionne pas les substances qui agissant par l'extérieur, restent à la surface et ne sont pas absorbées; voici une définition plus rigoureuse; un médicament est toute substance naturelle modifiée par l'art, tout mélange ou combinaison destiné à être pris intérieurement ou appliqué extérieurement dans le but de combattre une maladie.

Le mode d'action des médicaments ne nous est guère connu; toujours est-il qu'ils opèrent un

changement dans les fonctions ou dans les organes vitaux), sans jamais toutefois anéantir la force vitale; telle est la différence entre le médicament & le poison; sans doute un médicament pris à une trop forte dose peut devenir poison, tout comme un poison donné à des doses médicinales peut devenir médicament, comme par exemple l'acide arsénieux.

Ce qui distingue l'aliment du poison, c'est que l'aliment n'est doué d'aucun caractère chimique. ainsi le sublimé corrosif qui est un poison, a des caractères chimiques bien tranchés, il forme en effet avec l'albumine, par exemple, une véritable combinaison insoluble pouvant se conserver indéfiniment; dans ce cas HgCl lui-même aura perdu une grande partie de ses propriétés; en effet, tandis que HgCl est pptée en jaune par KHO^2, l'albuminate ainsi formé se trouve être complètement soluble dans la potasse caustique, et donne avec cette dernière une solution pptable par HS.

Nous ne savons pas comment agissent les poisons, nous savons seulement que le Poison est une substance qui prise intérieurement ou appliquée extérieurement, de quelque manière que ce soit, sur un corps vivant, & à petite dose, détruit la santé ou même anéantit la vie (Orfila).

On peut aussi définir le poison toute substance inassimilable qui, en pénétrant dans l'organisme par absorption, produit rapidement des effets funestes, la maladie ou la mort.

On comprend aisément quel aliment lui-même, pour peu qu'il soit pénible à digérer, peut, dans certains cas, agir à la façon d'un poison.

Ce cours sera divisé en 2 parties; dans la 1ère on traitera des Matières qui entrent en pharmacie, on y verra quels sont les devoirs du Pharmacien à l'entrée des matières, comment il doit vérifier la nature des substances, s'assurer de leur inaltération, tout cela en se basant sur les propriétés chimiques plutôt que sur les caractères extérieurs de la substance; dans la 2e, nous parlerons des opérations pharmaceutiques, tant chimiques que magistrales que subissent les substances médicinales avant leur sortie & pour passer à l'état des médicaments.

Pour la première partie, nous suivrons non pas la classification d'Aristote en êtres animés &

inanimés, (ἔμψυχα καὶ ἄψυχα), mais bien la Classification plus moderne qui divise les êtres en 3 Règnes, nous Commencerons par les substances tirées du Règne Végétal, & nous étudierons aussi Complètement que possible la Récolte de ces Substances, les moyens usités pour leur Conservation, & les procédés chimiques que nous avons à notre disposition pour les examiner avec soin.

II. Leçon du 22 Novembre.

Remède n'est pas tout à fait synonyme de médicament; tout médicament est un remède, mais non pas tout remède un médicament. Le remède est donc un terme beaucoup plus général & s'applique à tout ce qui est employé dans l'art de guérir; ainsi l'hydrothérapie, l'électricité, la saignée, l'application de ventouses, tout cela constitue des remèdes, mais non des médicaments. & cependant ces 2 termes, malgré leur distinction nette & évidente, sont souvent pris l'un pour l'autre.

Chap: 1. Substances tirées du Règne Végétal

La pharmacie retire du règne végétal des plantes entières & plus souvent des parties de plantes.

Quel que soit le pays où il demeure, le pharmacien peut toujours récolter un certain nombre de plantes, à l'exception toutefois des pays où règne une trop violente sécheresse; ainsi il est des Contrées où l'on trouve Constamment une chaleur tropicale, partant la végétation y est presque nulle; c'est le cas du Centre de l'Afrique. Il n'en est pas de même des Contrées qui se rapprochent des régions polaires; si le froid n'y est pas par trop excessif, ces pays ont toujours un été de quelques semaines pendant lequel la végétation se développe, il est vrai, avec une rapidité étonnante.

Les plantes renferment en dehors des principes communs à tous les Végétaux (comme eau, & par conséquent la sève, des matières mucilagineuses, albumineuses, gommeuses & sucrées), des principes particuliers tantôt à une espèce, tantôt à un genre, tantôt à toute une famille, & qui sont plus particulièrement recherchés dans la médecine & par suite dans la pharmacie.

La proportion de ces principes renfermée dans une plante donnée varie suivant l'Époque & suivant l'âge de la plante; il est des plantes qui à un moment donné de leur Croissance, renferment des acides (tartrique, citrique, tannins), d'autres des principes alcalins, (alcaloïdes), ou bien des sels acides, neutres

---

Tableau

Composés organiques & inorganiques employés en pharmacie. Extraction & préparation des Bases, des acides & des sels. Règles de préparation des composés.

1ère Partie.

I). Substances tirées du règne végétal.

A) Plantes entières. B) Parties de plantes.

Récolte, époque de la récolte; influence de la Culture, du climat, du terrain, de l'âge.

a). Des Racines; récolter en automne ou au printemps.

b). Des Bois & des Tiges; au commencement de l'hiver; après la chute des organes floraux & foliacés.

c). Des Écorces, avant la floraison ou quand la végétation de l'année est terminée.

d) Des Feuilles; au moment où les organes reproducteurs commencent à poindre. Ne détacher les feuilles que des plantes complètement développées.

e) Des Fleurs; avant l'instant où va s'opérer leur fécondation. Exceptions pour la rose de Provins & la petite Centaurée.

f) Des Fruits

α) charnus; on les récolte avant ou après la maturité complète, selon les principes que l'on y recherche.

β) secs capsulaires; après la pleine maturité & avant leur dessiccation naturelle.

ou basiques (sel d'oseille, crème de tartre, nitre; malate de chaux).

De nombreuses analyses nous montrent de quelles manières se modifient la nature & la proportion des principes contenus dans un même fruit à différentes époques de sa maturation; ainsi il est constaté que les proportions de corps acides sont plus fortes dans le fruit vert que à une époque plus avancée de sa maturité, que d'autre part la proportion des principes sucrés augmente au contraire avec le phénomène de la maturation.

Il est à supposer que des modifications analogues doivent se faire dans la nature & les proportions des principes contenus dans les feuilles ou les fleurs aux différentes époques de leur développement, et ce serait un travail intéressant & fertile en découvertes que celui qui consisterait à analyser les feuilles ou les fleurs d'un même végétal à différentes phases de leur accroissement pour reconnaître dans quelle mesure ces modifications présumées sont fondées.

Récolte des Substances Végétales.

Il est évident que les substances végétales doivent être récoltées dans les conditions les plus favorables au complet développement des principes y contenus; il est évident que, toutes conditions favorables d'ailleurs, les proportions des principes actifs dans une partie de plante donnée doivent varier énormément suivant l'époque de la récolte; il est donc important de savoir quand & à quelle époque cette opération doit s'effectuer.

On a dressé dans ce but un véritable Calendrier pharmaceutique qui indique les époques où doivent se faire les récoltes des diverses plantes ou parties de plantes, & les opérations pharmaceutiques qui s'y rattachent; la connaissance de ces époques les plus favorables est due à l'expérience. Ces époques d'ailleurs varient d'une plante à l'autre, & sont pour une même plante sujettes à de nombreuses variations ayant pour cause certaines influences extérieures.

Et d'abord la Culture exerce une influence évidente sur le développement des différentes parties d'une plante & sur la proportion de leurs principes actifs. Il est des plantes qui gagnent à être cultivées; ainsi les arbres fruitiers comme le poirier & le pommier, le cerisier &c, dont le fruit à l'état sauvage présente une nourriture assez

Suite du Tableau.

Conservation.

Conditions de la Conservation des matières végétales.

- 1° absence d'air.
- 2° " d'humidité.
- 3° " de matières fermentescibles.
- 4° " de lumière & de chaleur.

Dessiccation des matières végétales.

1° à l'air & à la température ordinaire. Séchoirs.

2° à une température élevée. Étuves.

Construction & disposition des séchoirs & des Étuves.

peu agréable, & qui, par la Culture, se sont si heureusement modifiées & ont produit une quantité si considérable d'espèces toutes meilleures les unes que les autres. La culture modifie aussi avantageusement certaines plantes aromatiques comme la violette qui, cultivée, est beaucoup plus suave & plus odorante qu'à l'État sauvage. Les Labiées, les Ombellifères, les Crucifères sont aussi à compter parmi les plantes qui gagnent énormément par la Culture, & dont les principes actifs (soit huile essentielle, soit résine, soit corps gras) se développent bien plus abondamment dans une terre cultivée qu'à l'État sauvage.

Mais il est d'autres plantes pour lesquelles la Culture est loin d'être avantageuse; ce sont celles qui renferment des principes narcotiques, les Solanées par ex.; ainsi la jusquiame, la Digitale, la Belladone perdent considérablement de leurs propriétés actives par la Culture; aussi faut-il les prendre là où elles viennent naturellement, car c'est là qu'elles se trouvent dans les conditions les plus avantageuses au complet développement de leurs principes actifs; car il est faux que les plantes choisissent le terrain; elles viennent là où elles se trouvent placées, mais elles s'y développent plus ou moins complètement, suivant qu'elles y trouvent plus ou moins les principes minéraux ou autres qui leur sont nécessaires. Supposons une plante dont le développement exige un terrain potassique, placez-la dans un autre terrain, elle germera; mais après elle végètera misérablement.

Ce qui nous conduit nécessairement à parler de l'influence non moins sensible du Terrain; prenons par exemple une plante cultivée par toute la France, la vigne; eh bien! abstraction faite du climat, tous les terrains ne sont pas aptes à la Culture de la vigne; ainsi la vigne ne prospère pas sur un terrain de formation sous marine.

Comme autre exemple des modifications que peut déterminer l'influence du terrain dans la nature des Composés renfermés dans une plante, nous citerons la Betterave; dans toute fabrique de sucre de Betterave, on utilise la mélasse pour en retirer d'une part les derniers restes de sucre cristallisable, de l'autre pour incinérer les dernières eaux-mères; on obtient de cette façon une variété de potasse renfermant tous les principes minéraux primitivement contenus dans la Betterave; or,

dans le pays de Bade on a aussi traité de cette façon les résidus de Mélasses, & on les a lancés dans le Commerce; mais au grand Étonnement des fabricants, cette potasse a été partout refusée. Et en effet on a constaté qu'elle renfermait de notables proportions d'iode; d'où la Betterave aurait-elle pris cet iode, sinon du terrain où elle s'est développée; et en effet la vallée du Rhin était autrefois fond de mer, elle devait donc renfermer & doit renfermer encore les Éléments de l'Eau de la mer, & par conséquent de l'iode.

On a de même trouvé de l'iode, du Thallium dans des Cendres de différents végétaux, de Nassau & de la Hesse (Comme la Betterave, la Chicorée, la betterave, le Tabac, certains Salsola venus autour des sources salées) venus également dans des terrains autrefois sous marins.

Suivant que la Composition d'un terrain convient ou non à une plante, elle y prospère ou y végète, ainsi les solanées, les crucifères qui viennent mal dans des terrains arides, se développent parfaitement autour des lieux habités; c'est que là elles trouvent des Conditions favorables, matières azotées ou nitrées, détritus de matières organiques, Composés salins.

La Bourrache, l'Ortie ne se développent bien que dans un terrain renfermant un peu de nitre.

Certaines ombellifères qui ne sont nullement Vénéneuses, quand elles viennent sur un terrain aride, le deviennent d'une manière très sensible quand elles se développent sur un terrain humide, marécageux.

Passons à l'influence qu'exerce le Climat sur les propriétés & la composition des végétaux; cette influence ne peut pas être niée; prenons par exemple le Ricin, plante annuelle & peu développée dans nos climats tempérés, elle est en Égypte, au Mexique un arbre considérable & une plante vivace. Ainsi le Grenadier se développe bien mieux en Espagne, au Portugal que chez nous, et ses principes actifs s'y rencontrent en bien plus grande abondance que dans le grenadier de nos Contrées. Il en est de même du Laurier Cerise dont les feuilles, prises dans un climat chaud fournissent beaucoup plus d'essence que si on les récolte dans des climats plus tempérés. On peut donc poser comme règle Générale, que dans les climats chauds les principes actifs se

développent bien plus abondamment que dans les Climats tempérés; ainsi, pour en revenir au L. cerise de notre pays, il est pauvre en amygdaline qu'il ne pourrait guère servir à préparer l'Eau distillée de Laur. Cerise; ainsi le Tabac de Virginie contient 2 fois plus de nicotine que le nôtre; ainsi la Ciguë est bien plus active en Grèce & en Asie mineure que chez nous. Le pavot paraît cependant constituer une exception à la règle; en effet certaines personnes se sont occupées de cultiver le pavot blanc chez nous pour en retirer de l'Opium et elles sont arrivées à un produit beaucoup plus riche en morphine que les meilleurs opiums exotiques, ils renfermant, à ce qu'on dit 22% de morphine.

Vient enfin l'influence de l'âge, de la saison, de l'Etat de santé qu'il ne faut pas non plus négliger, car elle est considérable.

Il se peut qu'une plante, qui dans le même pays, mais arrivée à son complet développement, constitue une plante pour le moins indigeste, sinon dangereuse à manger, soit mangeable dans sa jeunesse: ainsi en Suède il n'est pas rare de voir manger les jeunes pousses de l'Aconit (quand dans un climat moins tempéré, en Grèce, les jeunes pousses de ce même aconit sont déjà vénéneuses & ont dans plusieurs occasions, causé des empoisonnements).

La Bourrache, dans sa jeunesse, est riche en principes mucilagineux; à un âge plus avancé, elle contient des proportions notables de nitre.

Il est aussi important d'examiner dans quelle limite, sous le rapport du temps, la conservation d'une substance végétale est possible; ainsi, par ex: l'écorce de Garou doit sa propriétés médicinales à une huile vésicante, qui au contact de l'air, s'oxyde et devient matière résineuse inerte, conclusion: il est nécessaire de remplacer au commencement de chaque année l'écorce de Garou par de la nouvelle, de manière à n'en avoir jamais qui ait plus d'un an.

Le fruit vert du Genévrier, renferme une notable quantité d'huile essentielle; à mesure que la végétation avance, une bonne partie de l'essence se transforme en résine; si ensuite on soumet le fruit mûr à une dessiccation, il finit par ne plus renfermer que des traces d'essence.

Le fruit du Nerprun non encore arrivé à sa complète maturité, fournit par expression un suc coloré en vert; la maturation achevée, ce suc est d'un rouge magnifique; il est en effet

formé pendant la maturation une certaine quantité d'acide acétique qui en réagissant sur la matière colorante verte de la baie non mûre a développé cette couleur rouge pourpre.

Au moment où les fleurs de l'hysope commencent à poindre, elles fournissent à la distillation une proportion moins forte d'essence que quand la fructification a déjà commencé; ces proportions sont dans le rapport de 150 à 288; il n'est donc pas indifférent de faire la distillation de cette essence à l'une ou à l'autre époque.

L'expérience nous a appris quelles sont les parties des plantes qu'il faut choisir de préférence; ce sont les parties les plus odorantes ou du moins les plus sapides qui sont presque toujours les plus riches en principes actifs.

On peut employer la racine, la tige (écorce, bois), les feuilles, les fleurs, les fruits & les semences. Avant de donner les règles à suivre pour la récolte de ces diverses parties, nous ferons d'abord remarquer que dans toute plante, les différents organes se développent plus ou moins les uns après les autres, et que, à mesure que chacun d'eux, arrive à la période de sa croissance, tous les sucs de la plante se reportent vers ce nouvel organe & y élaborent de nouveaux principes.

Les règles à suivre pour la récolte devront donc un peu prendre en considération cette succession de développements et en tenir compte.

1°/ Quand doit-on récolter les Racines?

Deux opinions sont en présence pour résoudre cette question; les uns prétendent qu'il on doit récolter les racines en automne, immédiatement après la chute des organes foliacés, & avant que la végétation ne soit arrêtée sous l'influence du froid; les autres veulent qu'on la récolte au printemps. En automne, disent les premiers, les sucs redescendent & viennent gorger les racines; de plus, à cette époque les racines seraient plus saines et d'une conservation plus facile. Suivant les seconds, au contraire les racines seraient plus ligneuses en automne et les sucs auraient déjà perdu une grande partie de leurs propriétés; tandis que, quand la chaleur du printemps commence à se faire sentir la racine se gorge de sucs qui doivent servir à la nutrition des plantes, & à ce moment, disent-ils, toute la force vitale du végétal se concentre dans cet organe pour y développer plus qu'à aucune autre époque de l'année, des principes actifs

en abondance. Quoiqu'il en soit, il faut toujours, si on en fait la récolte au printemps, les récolter avant le développement des bourgeons, et si on le fait en automne, après la chute complète des feuilles; de plus il faut toujours prendre des racines souples, succulentes & rejeter absolument celles qui sont simplement ligneuses.

Il est rare que l'on ait à récolter des racines annuelles. Cependant, il ne faut jamais les prendre avant que la végétation ne soit en son plein développement; pour les racines bisannuelles, elles doivent être récoltées à la fin de la 1ère année ou au commencement de la seconde; on doit éviter d'attendre plus longtemps; car la plante mourant cette même deuxième année, il est évident que cette mort doit être précédée d'un affaiblissement général qui se traduit ici par une altération complète des sucs; ce sont le plus souvent des racines bisannuelles que nous avons à récolter. Les racines vivaces enfin ne doivent être récoltées qu'après avoir acquis un certain développement; on attend ordt la fin de la 2e, de la 3me, de la 4me ou même de la 5e année, tout en se gardant bien de prendre des racines trop ligneuses; les racines des arbrisseaux, des sous arbrisseaux seront récoltées le plus tard possible, mais tant qu'elles sont encore flexibles.

La racine au sortir de terre, doit être, dans l'intérêt de sa conservation, lavée avec soin, puis desséchée. Notons que la plupart des racines vivaces employées en pharmacie viennent des contrées éloignées.

2°) Le pharmacien ne peut également récolter que dans un petit nombre de cas, les Bois, Ecorces, & Tiges; ainsi la Douce-amère, le Genévrier, le chêne, le Garou, le Marronnier d'Inde, l'Orme, le Saule, le Bouleau. La récolte doit en être faite avant la floraison; parce que, quand les organes de reproduction se développent, tous les sucs se portent sur eux. — Pour ce qui est du bois, il résulte des expériences de Knight qu'en hiver l'aubier & le bois sont plus denses qu'en été, et qu'alors ils fournissent beaucoup plus de matière extractive; cela est tout naturel, car en automne tous les sucs nourriciers redescendent vers la terre ou par l'écorce ou par l'aubier; ces parties seront donc à ce moment plus riches en principes actifs qu'à toute autre époque de l'année. Pour l'usage de la pharmacie, il est donc beaucoup plus avantageux de récolter les Bois & les Ecorces

en hiver; pour les Constructions ce sera toute contraire, car le bois étant alors gorgé de sucs, serait d'une conservation difficile, & deviendrait bientôt la proie des vers. — On a aussi imaginé de décortiquer les arbres quelque temps avant la récolte du bois; par cette opération tous les sucs se reportant sur le bois, celui-ci devient beaucoup plus riche en principes actifs; mais l'écorce étant un organe nécessaire à la vie de la plante, on comprend qu'elle supporte difficilement cette mutilation qui a souvent pour l'arbre des suites fâcheuses; ainsi les Quinquinas, les Cascarilles qui sont décortiqués dans un esprit de lucre, ne tardent pas à dépérir.

Donc pour résumer les écorces & les tiges ne sont bien gorgées de sucs qu'avant la floraison & surtout qu'après la fructification; inutile d'ajouter qu'il faut choisir les bois des arbres forts & vigoureux.

3°. Les Feuilles doivent être récoltées avant que les fleurs commencent à se montrer, & autant que possible par un temps sec & après que la rosée du matin s'est complètement dissipée; le matin avant que la chaleur ne devienne intense, tel est le moment le plus favorable pour leur récolte; car s'il fait trop chaud au moment où on les prend, il peut arriver, si elles sont aromatiques, qu'elles perdent une bonne partie de leur huile essentielle, perte qui, une fois cueillies, ne peut plus être réparée par la végétation. — Mais ce qu'il faut surtout éviter, c'est de les récolter par un temps humide, car l'humidité en altérant quelques-uns des principes qu'elles renferment (quercitrin, quercétine), les rend d'une conservation difficile; cette influence fâcheuse d'une récolte en temps humide s'étend même jusqu'aux préparations dont elles font la base; ainsi de pareilles feuilles donnent des Eaux distillées qui se troublent rapidement, et qui deviennent bientôt filantes, partant difficiles à conserver.

4°.) Les Fleurs doivent être récoltées avant l'instant de la fécondation; c'est alors que, en tant que propriétés actives, elles ont atteint leur maximum de développement; si on attend que la fructification soit commencée, elles deviennent d'une conservation difficile. Il est même des cas où il est prudent de ne pas attendre l'épanouissement complet; ainsi la Rose de Provins, riche en matière astringente tant qu'elle est en bouton, perd énormément de ses propriétés, une fois épanouie; la fleur de petite Centaurée,

qui, après l'épanouissement, devient d'une amertume extraordinaire, demande aussi à être récoltée avant l'épanouissement complet, moment où l'amertume n'est pas encore développée à ce point, il en est de même des fleurs composées à aigrette ; dans tous ces cas là, il reste toujours dans la partie récoltée assez d'eau de végétation pour en terminer le complet développement.

On récolte des fleurs entières ou des parties de fleurs ; pour les fleurs comme pour les feuilles, le moment le plus favorable est le matin, après que la rosée s'est dissipée, & avant que la chaleur du soleil ait atteint son maximum d'intensité ; car si on fait la récolte, surtout pour les fleurs odorantes, par une trop forte chaleur, l'huile essentielle s'y vaporise plus vite qu'elle n'est remplacée par la végétation. Enfin des fleurs récoltées par un temps humide se conservent mal & fournissent toujours des eaux distillées très altérables ; c'est surtout sur la matière colorante (quercitrin, quercétine, cyanine, xanthine, xanthéine) que se porte l'influence altérante de l'humidité, tout en produisant aussi la démolition du sucre et des principes actifs. Il est donc bon de se méfier toujours des feuilles & des fleurs qui n'ont pas conservé leur couleur ; c'est toujours un indice d'altération dont la cause a été ou bien une récolte par un temps humide, ou bien une conservation mal soignée.

5° Les fruits sont à diviser en 2 catégories ; les fruits charnus & les fruits secs ; les fruits charnus doivent le plus souvent être récoltés avant leur complète maturité : ainsi dans les pommes on recherche principalement l'acide malique dont la proportion est plus forte, quand la pomme n'est pas entièrement mûre ; il en est de même pour les fruits dont les sucs sont employés à la confection des sirops, car ces sucs, à la maturité du fruit, deviennent trop riches en principes visqueux, au point qu'il devient impossible de les filtrer. On emploie également des verjus de raisins non entièrement mûrs. Enfin les fruits exotiques surtout (orange, citron) demandent à être récoltés avant leur complète maturité, dans l'intérêt de leur conservation.

Les fruits du Cynorrhodon doivent aussi être récoltés, quand ils sont dans un état de moyenne maturité ; car une fois complètement mûrs, ils acquièrent une mollesse telle qu'il devient impossible d'en retirer les poils & les grains osseux qui s'y

trouvent renfermés.

Pour les Fruits Secs, il faut attendre la maturité complète de la graine & du péricarpe, mais non pas la dessiccation du péricarpe & la chute des graines. Ainsi pour la Capsule du pavot, il ne faut pas la laisser sur tige jusqu'à ce que la Capsule vienne à changer de Couleur, à se couvrir de tâches; car il est constaté par l'expérience qu'une fois ces tâches noires développées, les principes actifs n'existaient plus en aussi grande quantité. Cette altération des principes peut aussi être l'effet d'une dessiccation mal conduite.

Prenons les Follicules de Séné; si elles sont récoltées exactement au moment de leur (dessiccation) maturité, sans attendre la dessiccation, elles présenteront la même action purgative que les feuilles; mais si on les récolte trop tard les principes actifs auront déjà subi une altération plus ou moins profonde, et la substance aura perdu la majeure partie de ses propriétés.

6°. Quant aux Semences provenant des fruits charnus il faut pour les récolter attendre la maturité complète, et avoir soin de les soumettre à une entière Dessiccation, c'est le cas des Semences de Coings qui ne sont qu'à cette Condition chargées de principes mucilagineux.

Pour les semences provenant de fruits secs, on attend la déhiscence des valves. Enfin les semences chargées de principes gras, huileux, & à enveloppes osseuses, devront aussi n'être récoltées qu'à la complète maturité de l'Enveloppe, sans toutefois attendre plus longtemps, de peur de voir l'eau de végétation déterminer un Commencement d'altération des Corps gras.

III.e Leçon du 27 Novembre 1866.

Comme dans nos climats les Substances Végétales ne peuvent pas être récoltées toute l'année, comme de plus elles sont sujettes à une altération rapide, il est indispensable de pourvoir à leur Conservation. Ainsi les fleurs rouges, roses & bleues renferment de la Cyanine, les jaunes de la xanthine; ces matières Colorantes une fois isolées, sont peu ou nullement altérables, tandis que renfermées dans la matière végétale, elles sont sujettes à une altération des plus promptes; on serait presque tenté dans ce cas d'attribuer au tissu végétal une action analogue à celle des corps poreux, & en vertu de laquelle ce tissu

Condenseraitles gaz Contenus dans l'air, et favoriserait ainsi l'oxydation l'altération du principe Colorant. Mais cette altération ne se borne pas aux matières Colorantes, elle s'étend le plus souvent au principe actif. Prenons par exemple la Digitale; nous y trouvons de la Digitaline, du quercitrin, de la quercetine, et des quantités variables de sucre; l'altération commence par la matière Colorante, s'étend ensuite au sucre et enfin au principe actif; aussi au bout d'un an la digitale est elle à peu près sans activité, une fermentation lente en ayant peu à peu altéré les principes actifs; il en est fort probablement de même de l'aconit, de la jusquiame, de la Belladonne, &c....

Ces causes d'altération des matières végétales et en général de toute substance organisée, sont diverses; ce sont: une certaine température comprise entre quelques degrés au dessus de 0° et 30° ou 40°; 2°. la lumière; 3°. la présence de l'Humidité; 4°. la présence de l'air atmosphérique, ou plutôt de ces innombrables spores ou germes de Cryptogames qui se trouvent toujours en suspension dans l'air (en effet, ces spores, se trouvant en contact avec une substance organisée, ne tardent pas à s'y developper, pour peu qu'elle renferme une dose suffisante d'humidité, à germer aux dépens de la matière même de la substance, dont elles entraînent la destruction par leur développement même). L'air peut encore favoriser la destruction de la matière organisée par les matières azotées fermentescibles qu'il renferme souvent.

Il faut donc, avant tout supprimer la cause la plus importante d'altération, et sans laquelle les autres causes ou restent sans effet, ou ne produisent que des effets lents, je veux parler de l'Eau; l'enlèvement de l'eau est donc une des premières conditions de conservation; on y arrive de différentes manières.

Un mot d'abord de la conservation des substances alimentaires qu'il faut nécessairement conserver avec une certaine dose d'humidité, on emploie ordt des moyens chimiques pour leur enlever la majeure partie de leur eau, c.à.d: qu'on les met en contact avec des substances avides d'Eau, comme le Sel marin ou même le sucre.

Voyons quelle est l'action du sel de cuisine mélangé aux substances alimentaires dans le but de les conserver; ce sel s'empare de l'eau y contenue, s'y dissout et la fait par suite passer à l'état d'une solution saline saturée, état sous lequel elle ne peut plus agir comme cause altérante. On conservait autrefois mélangées avec du sel les Roses que l'on voulait conserver pour la distillation; mais l'eau distillée que l'on obtenait de cette manière était loin d'avoir le parfum de l'eau obtenue en partant de Roses fraîches; ce procédé de conservation des Roses est donc loin d'être recommandable.

D'ailleurs même pour les substances alimentaires, et surtout pour la viande, le procédé de salaison a un grand inconvénient que voici: l'eau, que le sel extrait de la substance organisée pour s'y dissoudre, ne laisse pas que d'entraîner avec elle une proportion considérable de principes nutritifs; si par exemple on saupoudre avec du sel de la viande de bœuf en employant une forte proportion de sel marin, au bout de peu de jours, cette viande nagera dans une saumure à réaction acide, et sera couverte d'un enduit blanchâtre; cette viande ainsi retirée de la saumure sera peu propre à l'alimentation ou ne fournira qu'une alimentation insuffisante, la saumure retenant une bonne portion des principes nutritifs en dissolution: c'est que NaCl a soutiré à la viande non seulement de l'eau, mais aussi de l'albumine, de la créatine, de la créatinine, des sels à base de potasse, une partie de l'acide phosphorique, tous principes indispensables à la nutrition; quant à la croûte blanche qui recouvre la viande, elle est constituée par l'autre partie de l'acide phosphorique que les sels de chaux, impureté ordinaire du sel marin, ont fait passer à l'état de $PO^5 . 3CaO$. Il n'y a donc pas à s'étonner si, dans les voyages au long cours que l'on faisait autrefois, et qui duraient jusqu'à 18 mois, l'emploi exclusif de viande salée, constituant une nourriture des plus insuffisantes, produisait un effet si désastreux sur les équipages (affections scorbutiques).

Quant au sucre, l'emploi en présente moins d'inconvénients pour la conservation des substances alimentaires; on peut même, dans une certaine mesure, l'employer en pharmacie, pour la conservation de certaines substances végétales, ainsi on a préparé des saccharures de plantes fraîches

(telles que l'aconit, la jusquiame, la digitale) qui se conservent très bien, & que l'on obtient en pilant la plante fraîche avec une quantité suffisante de sucre. Mais il est facile de comprendre que ce procédé ne serait plus applicable pour des plantes dont on use de grandes quantités; dans ce cas, il faut avoir recours à d'autres moyens.

Avant de parler des moyens ordt. employés en pharmacie pour conserver les substances, qques mots des sporules et de leur influence altérante; des expériences nombreuses faites par Schmid, Pasteur & autres, démontrent suffisamment que l'air n'agit pas seulement (dans les cas de l'altération des substances organisées) par son oxygène & comme oxydant, mais surtout par les nombreux germes qu'il tient en suspension; ces observateurs ont en effet reconnu qu'en faisant arriver de l'air filtré (en passant à travers du coton cardé) en contact avec une substance alimentaire (bouillon, viande, lait), ces substances pouvaient se conserver pendant un temps assez long; comme dans l'air ordinaire, ces matières s'altèrent rapidement, il faut en conclure que c'est aux spores qu'il renferme, que l'air doit ses propriétés altérantes, puisque, ces spores retenus, arrêtés par la filtration, l'air ne favorise plus les fermentations des substances organisées. il est facile maintenant d'expliquer pourquoi de l'air que l'on a fait passer dans un tube en porcelaine chauffé au rouge, a perdu ses influences altérantes, cela tient évidemment à la destruction des germes dans ces conditions.

Différents procédés sont mis en usage pour la conservation des légumes; tantôt on les expose en vase clos à une température de 100°; ou encore on les soumet dans une étuve à une température modérée, 20° au commencement, puis s'élevant graduellement jusqu'à 35° ou 40°, après les avoir maintenus un temps suffisant à cette dernière température, on les comprime fortement, de manière à les réduire au 1/5 de leur volume; des légumes ainsi traités se conservent parfaitement. On peut aussi les conserver en digestion dans du vinaigre, seulement il faut se garder (habitude condamnable autrefois généralement répandue) de mettre le vinaigre en contact avec un objet en bronze pendant son ébullition sur la matière à conserver, dans le but d'obtenir une belle coloration verte; car si cette couleur est agréable à l'œil, elle n'en est pas moins due à du vert de gris, & partant peut donner lieu à des accidents, voir même à des

empoisonnements. Un dernier procédé et qui présente moins d'inconvénients, consiste à faire bouillir le légume avec une eau légèt alcaline (on emploie dans ce but un peu de bicarbonate de soude ou de sucrate de chaux, ou même d'eau de chaux ou d'amm); après une ébullition prolongée, les légumes sont ensuite desséchés avec soin. Un de ces 4 procédés de Conservation, Celui qui Consiste à soumettre la substance à une température modérée et puis de la Comprimer fortement peut être employé avantageusement pour la Conservation de Certaines parties de plantes, feuilles ou fleurs, employées pour thés.

Certains fruits peuvent être Conservés dans leur état frais; c'est ainsi qu'en Russie on Conserve parfaitement les pommes jusqu'au Mois de mai & plus, en procédant Comme suit: on prend du sable fin quel'on dessèche parfaitement en l'exposant à toute l'ardeur du soleil dans les journées chaudes, puis on en met une première Couche au fond d'un tonneau; sur cette couche de sable on dispose une Couche de pommes récoltées avant son entière maturité, puis nouvelle Couche de sable, & ainsi de suite; les pommes ainsi Conservées, ne présentent pas traces d'altération. Aux États-Unis on Conserve les raisins d'une façon analogue: dans des pots en terre on dispose au fond une 1re Couche de grains de millet (desséchés avec soin dans un Courant d'air) puis une couche de raisins, cueillis avant leur entière maturation et débarrassés avec soin de tous les grains tant soit peu altérés, en ayant soin que les raisins ne se touchent pas; & ainsi de suite; le pot rempli, on le ferme avec un Couvercle en lutant le point de réunion avec du mastic des Vitriers pour empêcher tout Contact de l'air.

Le principe sur lequel repose la Conservation des matières Végétales, c'est la Dessiccation, l'enlèvement de l'Eau, enlèvement qui est lui-même basé sur la propriété de l'Eau de s'évaporer à l'air libre; il y a évaporation toutes les fois que l'air ambiant n'est pas saturé, et elle cesse dès que la Couche d'air environnante a atteint son point de saturation pour la température à laquelle on opère. On a donc tout intérêt de renouveler cet air très souvent, & pour y arriver, d'établir des Courants d'air.

Dans nos climats, les séchoirs à air libre sont avantageusement Construits par exposition au nord, le vent du Nord étant le plus sec des vents de nos pays; dans ces Séchoirs,

il faut favoriser le plus possible le renouvellement de l'air, car la température de ce dernier n'étant que peu élevée, celui-ci est promptement saturé. Aussi fait-on bien d'établir les séchoirs dans les combles, où le soleil échauffe fortement les tuiles, qui facilitent beaucoup le renouvellement et l'échauffement de l'air, tout en préservant les plantes de l'action directe du soleil. Il est bon d'avoir dans le séchoir des claies à claire-voie sur lesquelles on étend les végétaux, qui par cette disposition sont en contact de tous les côtés avec l'air. Des ouvertures doivent être pratiquées au N et au S. pour faciliter la circulation et le renouvellement de l'air. Quand on a à sécher certaines racines très succulentes et d'une dessiccation difficile, il est bon de couper la racine par tranches dans le sens de la largeur (rouelles), pour multiplier les surfaces d'évaporation & faciliter la dessiccation.

Mais il est des plantes gorgées de sucs pour la dessiccation desquelles l'exposition à l'air libre serait insuffisante; dans ces cas, si l'on veut éviter l'altération des principes actifs, il est nécessaire d'associer l'action de la chaleur à celle d'un courant d'air. Pour qu'une Etuve produise la dessiccation dans le moins de temps & avec le moins de dépenses possible, il faut que le départ de l'air chargé de vapeurs soit assez rapide pour que la vapeur d'eau produite rencontre toujours de l'air pour la dissoudre, et assez lent pour que l'air qui sort de l'Etuve soit toujours autant que possible saturé d'humidité. Deux conditions sont donc essentielles dans la ventilation des Etuves, c'est la production rapide de la vapeur & la ventilation. — Dans le temps on pratiquait 2 ouvertures, l'une en haut, l'autre en bas de l'Etuve; par cette disposition le courant d'air était trop rapide, l'air à peine chaud et non encore saturé d'humidité s'échappait par le haut, et il fallait, comme il résulte d'expériences comparatives, 4 fois plus de temps & par suite 4 fois plus de combustible pour arriver à la dessiccation. C'est dans les fabriques de sucre qu'on leur a donné en premier lieu la disposition généralement adoptée de nos jours. On fait entrer un courant d'air chaud par la partie supérieure; ce courant traverse lentement un tuyau plusieurs fois recourbé, et sort complètement refroidi par la partie inférieure. Comme on voit, par cette

disposition, il faudrait un foyer particulier pour chauffer; mais on met à profit la chaleur perdue des foyers de combustion. A cet effet on fait traverser l'étuve par un tuyau de fort diamètre, partant du foyer et par lequel s'échappe la fumée. Dans cette disposition on ne doit pas établir des ouvertures destinées à renouveler l'air; il faut au contraire les fermer hermétiquement; seulement on les ouvre de temps à autre, & cela pendant que le foyer ne fonctionne pas, c'est à dire, pendant la nuit, de peur que, par le refroidissement de la masse d'air de l'Etuve, la vapeur d'eau qui le saturait pendant qu'il était encore chaud, ne se condense, ne retombe sur la substance à dessécher, et ne produise une moisissure et par suite une altération.

Les séchoirs à air libre sont employés principalement pour la dessiccation des plantes ou parties de plantes facilement altérables par la chaleur, ou qui renferment des principes volatils (Végétaux aromatiques); pour toutes les plantes à tissu mince & lâche, ainsi que celles qui contiennent de l'albumine devant servir à une action ultérieure. On y met également des substances très-gorgées de sucs qui dans une étuve éprouveraient une sorte de cuisson, comme pour certaines racines. — Dans l'étuve on dessèche plus particulièrement les plantes à tissu compact, peu succulentes; d'ailleurs toutes celles qui ne renferment pas de principes volatils doivent être portées à l'Etuve après leur dessiccation dans le séchoir, pour parfaire la dessiccation, avant de les renfermer dans les vases ou tiroirs qui leur sont destinés; toutefois il ne faut pas que leur température dépasse 60° à 65°.

Les plantes exotiques ont quelquefois aussi besoin d'être mises à l'Etuve pour être séchées complètement. il est aussi presque toujours nécessaire de mettre à l'étuve les plantes ou parties de plantes, tant indigènes qu'exotiques qu'on veut réduire en poudre.

Quand on n'a à dessécher que de petites quantités de substance végétale, ou qu'on se propose de dessécher des cristaux ou des ppités (dans des cas d'analyse, par exemple), on peut se servir avec avantage d'une petite étuve portative dont voici la description: une boîte en tôle rectangulaire munie de 2 ouvertures, l'une sur la paroi inférieure, l'autre sur la face supérieure, et situées à des points symétriquement opposés, présente une

petite porte sur une de ses faces latérales ; intus on voit des plaques de verre superposées, mais disposées de façon à ce que le courant d'air chaud qui entre par l'ouverture inférieure soit obligé de circuler en zigzag dans les espaces compris entre ces plaques avant d'arriver à l'ouverture supérieure par où il sort ; un thermomètre sert d'indicateur & de guide ; pour faire marcher l'appareil, on introduit dans l'ouverture inférieure le verre d'une lampe modérateur par exemple, et on dispose sur les lames les substances à dessécher ; on obtient ainsi un courant d'air chaud dont on peut modérer à volonté et le tirage et la température, et qui permet d'obtenir des dessiccations rapides.

La substance étant convenablement desséchée il faut la serrer dans des récipients appropriés ; on se sert à cet effet de bocaux en verre ou en porcelaine que l'on dessèche avec soin avant de les employer à cet usage ; si la plante s'altère à la lumière, on la conserve dans des boîtes en bois, mieux dans des boîtes en fer blanc fermant hermétiquement, dans lesquelles les plantes se trouvent garanties à la fois contre l'action de l'air, de l'humidité & de la lumière. On peut aussi se servir avantageusement de vases en grès, vernissés intus & extus, par suite imperméables et fermant presque hermétiquement à l'aide d'une armature en fer. _ On fait bien de comprimer le plus fortement possible la plante ou la partie de la plante, en autant que la nature de la plante le comporte, de manière à chasser le plus possible l'air interposé, ce qui est encore une garantie de conservation. Il peut arriver que, vu la quantité considérable de substance qu'il faut conserver, on soit dans le cas d'employer des caisses en bois, il est bon alors de les garnir intus avec du papier appliqué à l'aide d'un empois d'amidon fait avec une décoction de quassia ou mélangé de quelque peu d'aloès pour éloigner les insectes. Dans tous les cas, ce n'est pas une précaution inutile, surtout pour certaines substances moins faciles à conserver, que de fermer les ouvertures ou fentes aussi hermétiquement que possible ; on y arrive facilement & à peu de frais, en se servant dans ce

Cas d'une dissolution de caoutchouc étalée à l'aide d'un pinceau sur de la percale ou du papier; à cet effet, on coupe le caoutchouc en petits morceaux que l'on arrose de benzine; au bout de qques jours de macération à une température modérée, il se ramollit, se gonfle; on ajoute ensuite la quantité voulue de benzine qui le fera entrer facilement en dissolution complète. — Pour luter des fentes ou fermer des ouvertures, on peut encore se servir d'un lutte qui présente l'avantage d'être toujours mou et de ne jamais se dessécher; on se sert à cet effet d'une terre argileuse que l'on réduit en poudre fine après dessiccation complète, que l'on tamise pour le mélanger ensuite avec une quantité de glycérine suffisante pour donner une pâte molle; comme ce lutte ne se dessèche pas, il ne se fendille pas non plus, d'où garantie pour l'herméticité.

IVe Leçon du 29 Novembre.

Chap: 2 Examen chimique des Substances tirées du Règne Végétal.

Le nombre des Substances Végétales dont on peut reconnaître chimiquement la pureté n'est pas considérable. Le plus souvent les caractères fournis par la matière médicale peuvent seuls guider le pharmacien dans l'examen des plantes ou parties de plantes qu'il achète; il n'y a que les substances, dans lesquelles on a découvert des principes actifs bien définis, qu'on puisse examiner par la voie chimique. Ce sont d'abord parmi les Racines:

1° La Racine d'Ipécacuanha. Cette racine doit avoir tout au plus l'épaisseur d'une plume à écrire, et présente des Stries Circulaires autour de l'axe Central; la partie Corticale en est la seule partie active, la partie ligneuse ou meditullium est fort peu active, presque inerte.

Ipecacuanha, en indien, est un nom composé de 3 mots et qui veut dire racine qui fait vomir. Cette racine doit ses propriétés à un alcaloïde particulier, l'émétine; toute racine pauvre en émétine et qui n'en contient pas du tout, n'a donc peu ou point de valeur et devra être rejetée; car on lui substitue assez souvent au Brésil & dans d'autres lieux de provenance, des racines qui, pour les Caractères physiques, ressemblent à s'y méprendre à la véritable racine d'Ipéca, mais qui jouissent

de propriétés beaucoup moins actives, et qui par cela même sont et doivent être moins estimées. Le meilleur moyen de vérifier la bonté d'une racine d'ipéca est donc de doser l'émétine y contenue; dans ce but, on fait une infusion ou même un décocté concentré avec un poids donné de racine grossièrement pulvérisée, en additionnant, avant l'ébullition, de quelques gouttes de $\overline{A}$; on filtre et on traite le liquide filtré par une décoction de noix de galle ou une solution de tannin; il se formera un bitannate d'émétine insoluble blanc jaunâtre; si la racine est de bonne qualité & riche en émétine, le ppté sera assez abondant. Le ppté est recueilli sur un filtre & lavé avec soin, puis, pour mettre l'émétine en liberté, on délaie le ppté dans l'eau, et on y ajoute de la chaux délitée ou même du lait de chaux étendu qui décompose le bitannate, en formant du tannate de chaux insoluble et de l'émétine régénérée soluble; la chaux a encore un avantage, c'est de fixer la matière colorante, de manière à donner une solution d'émétine presque incolore; on filtre, on évapore la solution à siccité au bain-marie et on reprend par l'alcool bouillant qui ne dissout que l'émétine; par évaporation de la solution alcoolique filtrée, dans une capsule tarée, on obtient comme résidu de l'émétine.

2°) La Racine de Jalap se présente tantôt avec la grosseur d'une noix, tantôt avec le volume d'une poire; la surface en est réticulée; la section transverse du Jalap présente une teinte grise vers le centre, puis en allant du centre à la circonférence, on rencontre des cercles concentriques, des anneaux plus foncés en couleur; cette racine si elle est de bonne qualité possède une odeur âcre & nauséeuse, prenant à la gorge. Elle doit ses propriétés purgatives à une matière résineuse d'une nature particulière dont une racine de bonne qualité renferme 15 à 18%; cependant un bon jalap ordinaire en fournit ordt 10 à 12%; mais quand la racine s'est développée dans de bonnes conditions, et que la dessiccation en a été soignée, la teneur en résine peut s'élever jusqu'à 22% (c'est le cas des qualités supérieures qui nous viennent du Mexique). Le jalap est souvent sujet à fraude, non pas qu'on lui substitue des racines de qualité inférieure (il peut arriver cependant qu'on trouve dans le commerce, à la place du Jalap

vrai, on trouve dans le commerce différentes espèces de faux-Jalaps, qui ou bien sont moins riches en résine que le 1er, ou bien doivent leurs propriétés à une résine différente de la véritable résine de jalap et moins active que cette dernière); mais il n'est pas rare de tomber sur des Jalaps ayant déjà été épuisés par digestion prolongée dans l'alcool, & ayant par suite servi à une 1re extraction de Résine; le plus souvent les fraudeurs remplacent la résine ainsi soutirée par une matière résineuse commune quelconque, en imprégnant par exemple d'une dissolution alcoolique de Colophane la racine épuisée par l'alcool & puis desséchée, et la dessèchant une dernière fois après un séjour suffisamment prolongé dans cette solution résineuse.

Il ne suffit donc pas, dans l'examen d'un Jalap, de doser sa richesse en résine, il faut encore vérifier (l'identique) l'identité de la résine en extraite. Dans ce but, on coupe un poids donné de racine en tranches minces ou rouelles qu'on met à macérer quelque temps dans de l'eau à 30° de manière à éliminer les matières gommeuses et extractives, dont la présence pourrait gêner le traitement alcoolique (la gomme étant insoluble dans l'alcool); puis on épuise ces tranches par de l'alcool bouillant qui dissout la matière colorante et la matière résineuse; on prend assez d'alcool pour obtenir un volume exactement déterminé de teinture; de cette teinture, une fraction connue sera évaporée avec au bain-marie, et le résidu servira à déterminer la proportion de résine que contient notre jalap; quant au reste de la solution alcoolique, il nous servira à constater si le produit résineux ainsi extrait est ou non de la racine de jalap; dans ce but on ppte une partie de cette teinture par de l'eau de manière à ppter la matière résineuse; ce ppté doit, s'il est de la résine de Jalap, se redissoudre en totalité dans la potasse caustique, sans être ppté à nouveau par l'addition d'un excès d'alcali; de plus la solution alcaline de résine de jalap ne doit pas donner trace de ppté, si on sature par un acide quelconque l'excès d'alcali y contenu, pas même par addition d'un excès d'acide; il paraîtrait que dans ce cas sous l'influence de l'excès d'acide, la résine de Jalap, qui est une résine acide insoluble dans l'eau, subirait une

modification en vertu de laquelle elle deviendrait Soluble dans l'eau. Aucune autre résine ne présente ces caractères; ainsi par exemple la Colophane est bien soluble dans KHO^2, mais la solution additionnée d'un excès d'alcali, donne un ppté abondant.

Racine de Rhubarbe. Il y a d'abord lieu de distinguer les Racines exotiques et les Racines indigènes; la rhubarbe indigène est la moins estimée. Quant aux Rhubarbes exotiques, on en connaît différentes Variétés plus ou moins estimées.

Sur les frontières de la Chine et de la Sibérie il existe une petite ville, autrefois sans importance, mais qui aujourd'hui, grâce à sa grande foire annuelle, est devenu le grand Centre de transaction entre les Chinois et les Russes; c'est là que, à l'époque de la foire, les Mogols, les Tatares et les Kirghis, apportent chaque année, attachés aux cous des chameaux à l'aide de ficelles, des quantités Considérables de Rhubarbe (car cette racine croît abondamment sur les hauts plateaux de la Chine et au Thibet); chaque racine est percée d'outre en outre d'un trou qui a pour but non seulement de permettre qu'on la suspende, mais encore de en faciliter la dessiccation. A Kiatka, les marchands russes font un choix parmi toutes que leur apportent ces tribus nomades, emballent avec soin les racines qu'ils ont achetées, et les mettent dans des caisses recouvertes de peaux pour les expédier dans cet état à Moscou; cette rhubarbe de première qualité ou Rhubarbe de Moscou, ne se trouve que très rarement dans le Commerce. — Une variété plus commune, c'est la Rhubarbe dite de Chine, qui nous arrive par la voie de l'angleterre, par mer; elle est inférieure à la première et possède une odeur nauséabonde qu'on ne rencontre ni dans la Rhubarbe de Moscovie, ni dans la Rhubarbe de la Perse; cette autre rhubarbe exotique est au moins équivalente pour la qualité aux Rhubarbes de Kiatka.

N'oublions pas que toutes ces différentes Variétés de Rhubarbes, tant indigènes qu'exotiques, sont produites par les mêmes espèces de Rheum; d'ailleurs il y a souvent entre des Rhubarbes de différentes provenances des ressemblances qui les rendent difficiles à distinguer quant à leurs Caractères extérieurs; il faut dans ce cas avoir recours à l'Examen chimique, si l'on veut être complètement édifié sur la qualité et la Valeur médicamenteuse d'une Rhubarbe

Depuis longtemps Guibourt avait reconnu que la rhub: de Chine renfermait beaucoup plus d'oxalate de chaux que celle de Moscovie, & que la rhub: indigène n'en renfermait pas. mais il est évident que ce n'est pas sur la présence ou l'absence d'un sel de chaux que doit se baser un examen chimique; ne pourrait-on pas, par exemple, faire macérer une racine de rhub: indigène dans une solution de sel de chaux quelconque, la dessécher ensuite?

On a aussi conseillé de traiter la racine d'abord par NHO^6, puis, après lavage, de faire un infusé ou un décocté qui, traité ensuite par KI, dans des proportions convenables, donne ou doit donner un ppté micacé, dans le cas d'une rhub: de bonne qualité; mais cette réaction est assez infidèle.

Le procédé le plus sûr, c'est la détermination de la richesse de la rhubarbe en rhabarbarine, acide rhabarbarique, ou érythrose; ce dosage exige l'emploi successif de NHO^6, d'un alcali, de l'alcool et de l'éther. voici comment on procède: on prend 10 gs. de Rhubarbe en poudre grossière, que l'on délaie dans 40 gs. de NHO^6 commercial, dans un vase assez vaste pour contenir 3 fois ce volume; déjà ici nous observons quelque chose de particulier, à savoir un boursouflement considérable qui se manifeste immédiatement avec les Rhub: exotiques, plus lentement avec les indigènes; de plus les 1ères donnent une bouillie épaisse qui est et reste homogène, tandis que les 2des surnagent partiellement au bout de quelque temps. Ce mélange est abandonné à une température de 20° pendant 24 heures; dégagement abondant de vapeurs nitreuses. Le lendemain on enlève l'excès d'acide par des lavages successifs & à grande eau, et on continue ces lavages jusqu'à ce que le résidu n'ait plus aucune saveur; ce résidu sera jaune orangé, si l'on a à faire à une Rhub: exotique, jaune de chrôme, si c'est une indigène.

Ce résidu est ensuite traité ou par KHO^2 ou par Amo; dans ce but, on prend 1 g: de ce résidu encore humide, 0.50 de KHO^2 & 15 gs. d'eau, on triture le tout dans un mortier, ce qui donne un liquide plus ou moins grumeux, visqueux même, présentant une teinte rouge plus ou moins foncée, suivant que la Rhub: en expérience renferme plus ou moins d'Erythrose, et renfermant ce principe (qui pourrait bien après tout être un acide érythrosique) à l'état de combinaison avec la potasse (érythrosate

de potasse) soluble dans l'Eau; cet erythrosate jouit d'un pouvoir Colorant 6 à 7 fois plus Considérable que la Cochenille). On peut aussi employer 5 ogr. d'Amo pour 1 g. de résidu encore humide, et par trituration on obtiendra une autre combinaison (erythrosate ammonique), également soluble dans l'eau, dont la teinte au lieu d'être d'un rouge plus ou moins orangé, (comme dans le traitement par KHO^2), sera d'un magnifique rouge amarante et jouira d'un pouvoir Colorant très-intense, égal à 27 fois celui de la Cochenille.

Ces 2 matières Colorantes, solubles dans l'Eau, l'Ether et l'alcool, sont détruites par les acides, avec régénération de l'acide erythrosique (faiblement coloré).

La quantité d'Erythrose obtenue nous fournira un renseignement précieux sur la qualité de la Rhubarbe essayée; ce sont les Rhubarbes les plus riches en oxalate de chaux qui fournissent aussi le plus d'erythrose; on a rencontré des Rhubarbes de Chine renfermant de 3 à 3,55 %, tandis que nos Rhubarbes indigènes n'en fournissent que de 0.60 à 1.20 %, et d'une érythrose donnant avec les alcalis des matières Colorantes 3 à 4 fois moins intenses que l'Erythrose de la Rhubarbe de Chine.

Pour arriver à l'Erythrose pure, on soumet le résidu du traitement nitrique à des lavages prolongés à l'alcool et à l'Ether; l'erythrose ou acide erythrosique, insoluble dans ces véhicules, restera comme résidu final. Ainsi purifiée, l'Erythrose traitée par 50 fois son poids d'Amo fournit une encre rouge bien plus belle et plus solide que l'Encre rouge faite au Carmin. Cette encre rouge plus ou moins étendue pourra servir à colorer, à teindre des substances inertes, comme la magnésie, la craie, de manière à imiter parfaitement le Carmin; ou encore à Colorer en rouge très-agréable à la vue Certaines liqueurs sucrées qu'habituellement on colore à la Cochenille.

Nous avons appelé plus haut l'Erythrose par des dénominations différentes; en effet, ceux qui les premiers avaient en 1844 reconnu les Conditions de formation de ce composé, l'avaient dénommé rhabarbarine et la Considéraient comme un alcaloïde; plus tard, on lui reconnut des propriétés acides, de là le nom d'acide rhabarbarique. Ce n'est que dans ces derniers temps que M. Garrot lui a donné le nom d'Erythrose.

Parmi les Semences, nous parlerons de la Noix vomique. La semence du Strychnos nux vomica est excessivement vénéneuse et doit ses propriétés à 2 alcaloïdes qu'elle renferme, la Strychnine & la Brucine. Avant d'être livrée au Commerce, il se peut qu'elle ait déjà, tout en restant entière, subi un traitement dans le but d'en extraire une partie de ces alcaloïdes. Il faut donc, par un essai préliminaire, s'assurer de la présence de la Strychnine. A cet effet, la noix vomique étant préalablement lavée à l'Eau, on en fait ensuite une teinture alcoolique; si cette teinture renferme de la strychnine, elle devra fournir, par addition de HgCl un ppté floconneux tout à fait semblable au ppté que donne HgCl dans une Solution d'albumine; or dans les Conditions dans lesquelles nous nous plaçons, ce ppté ne peut être dû qu'à de la strychnine, l'albumine de la semence étant insoluble dans l'alcool. La présence réelle de la strychnine étant ainsi constatée, on procède au dosage de ce Composé; dans ce but, on traite un poids donné de noix vomique par de l'eau acidulée, on décolore la solution ainsi obtenue à l'aide du noir animal et on ppte la strychnine par un alcali; le ppté recueilli sur un filtre taré est lavé avec Soin, séché & pesé. On finira ensuite par Constater que le produit ainsi obtenu a l'amertume repoussante et excessive, insupportable de la Strychnine (1 gr. de strychnine dissous dans 7 Kilos d'Eau, donne une solution dont la saveur amère est parfaitement perceptible), et que traitée par un oxydant ($NHO^6 + MnO^2 + SHO^4$, cyanure rouge, $2CrO^3.KO.HO$, PbO^2), la matière ainsi pptée, produit une Coloration bleue très intense, mais non persistante, & tournant rapidement au brun Sale.

Ve Leçon du 4 Décembre.

Écorces de Quinquina. Ces écorces varient énormément suivant les provenances et suivant les soins qu'on a mis à les récolter; aussi l'examen chimique et la vérification de la pureté d'une écorce de quinquina Constituent-ils une des recherches les plus difficiles de la pharmacie. On a été bien longtemps sans être Complètement renseigné sur les provenances des quinquinas et sur les espèces

de plantes qui les fournissent; ce n'est que depuis les recherches récentes de de Humboldt et surtout d'un anglais Marckham que lumière s'est faite sur cette question. Tant que l'Espagne était maîtresse de ses Colonies, les forêts de Quinquina étaient une propriété de l'Etat et comme telles gardées avec les soins les plus rigoureux, et l'Entrée en était défendue à tout profane; mais aussi la recolte s'en faisait d'une manière irréprochable: les arbres produisant le quinquina étaient parqués avec soin; on en détachait les mousses, et on enlevait l'écorce avec toute sorte de précautions pour la soumettre ensuite à une dessiccation graduée mais complète, puis on la serrait dans des caisses en étain qui elles-mêmes étaient doublées de caisses de bois & enfin entourées de peau de bison; c'était dans cet état qu'on l'envoyait à Madrid où elle servait uniquement aux usages de la famille royal; ce quina, qui en a pris le nom de Quina royal, constituait une qualité de Quina jaune bien supérieure à celles que l'on trouve dans le Commerce, & n'a jamais été comme dans la droguerie européenne; ce ne fut que lors de la guerre d'Espagne que les Français en trouvèrent des quantités considérables à Madrid dans le palais royal; ce quina jaune royal diffère des quinas jaunes employés aujourd'hui tant par son aspect que par son odeur et par son activité médicamenteuse; et des quantités très-faibles de cette écorce, employées dans des fièvres depuis longtemps rebelles à l'action des quinas commerciaux, ont produit une guérison des plus rapides.

Aujourd'hui il règne dans les Contrées productrices des Quinquinas une licence presque absolue; non seulement la récolte ne s'en fait plus avec le même soin, mais on peut même dire que les Cinchonae sont traités d'une manière indigne; en effet, au lieu de recueillir l'écorce sur l'arbre étant debout, on abat l'arbre et on y pratique la décortication sur le côté ne reposant pas sur le sol (on perd donc déjà une certaine portion de l'(Ecole) écorce); de plus le choix des écorces est peu soigné, ainsi que la dessiccation, et on les envoie au loin simplement enveloppées dans des peaux de bison, exposées par conséquent à l'action tant de l'humidité du pays où on les récolte que du voyage sur mer; cette influence de l'humidité sur le quina est désastreuse, il en résulte une diminution notable des propriétés; (on a cru longtemps que ce qui se passe dans le cas de l'Ecorce de Quina était analogue à ce qui se passait dans l'altération des feuilles et des fleurs, ou, en d'autres termes que l'altération des Quinquinas était un effet de l'action combinée de la lumière et de l'humidité; mais on sait aujourd'hui que cette diminution dans les propriétés fébrifuges est due à une décomposition partielle du quinate de Quinine par le Corps tannique du Quina, et à la formation d'une proportion considérable de tannate de Quinine insoluble, or en traitant un quina ainsi altéré par une Ebullition avec l'Eau, toute la quinine ayant passé à l'Etat de tannate n'entrera pas en dissolution &

la décoction qui en résulte sera par Conséquent plus ou moins pauvre en principes actifs et plus ou moins nulle Comme action thérapeutique.
Mais ce qui est bien plus grave encore Que le peu de soins apportés à la récolte, c'est que nous sommes menacés d'une destruction imminente de tous les individus du genre Cinchona, en raison de la négligence qu'on met dans les pays producteurs à en assurer la reproduction et la Conservation; aussi a-t-on depuis longtemps Cherché à essayer la Culture des Cinchonas dans d'autres Contrées de même latitude, malgré la rigoureuse défense d'en emporter des plants dans les pays de production. C'est ainsi que Marckham, après avoir étudié, plus d'une fois au péril de sa vie, les modes d'accroissement & de multiplication des quinquinas, est arrivé, au prix de nombreux dangers Courus, à entransplanter différentes espèces de la Bolivie & des Andes dans différentes parties de l'Inde Orientale; des essais de Culture ont donc été faits dans l'île de Ceylan, dans le jardin de Peratenia, à Otacamund (dans les Nilgherries) à Darjeeling (Himalaya), et ces essais ont fourni des résultats des plus Satisfaisants; car il résulte d'expériences faites avec des Écorces déjà récoltées dans les Indes Que les propriétés fébrifuges de ces nouveaux Qquinas ne le cèdent en rien à celles des Qquinas américains. Les espèces Cultivées ainsi dans les forêts de l'Himalaya sont les Cinchona succirubra, Calisaya, Micrantha, Officinalis, Paludiana.
Quoiqu'il en soit les Espèces Commerciales nous viennent toutes de l'Amérique où elles se trouvent à partir du 19e ou du 20e degré de latitude (Nord) Sud jusqu'à 10° ou 11° de lat. N., sur une chaîne de montagnes appelée Cordillière des Andes; Cette chaîne forme un ½ cercle ouvert du côté E, et au centre se trouve la ville de Loxa; l'altitude moyenne des Cordilières Compte 1600 à 2400 m. Les Qquinas y Croissent dans des forêts presque impénétrables, et c'est là qu'une espèce d'association (Cascarilleros) s'occupe de trouver et de récolter les Écorces.
On distingue dans le Commerce différentes espèces de Qquinas: 1° le Qquina jaune ou Calisaya; 2° les rouges Verruqueux & non Verruqueux; 3° les qquinas gris. Ce qui ajoute encore à l'infériorité des qquinas d'aujourd'hui aux qquinas d'autrefois, c'est que les Cascarilleros prennent indistinctement l'écorce du tronc & celle des jeunes branches. de plus pour les qquinas gris, ils proviennent très souvent de végétaux qui ne renferment pas traces de Quinine, ainsi on trouve dans le Commerce sous le nom de Qquina gris des Écorces de Cascarille); on trouve aussi qqfois dans le Commerce un qquina qui nous vient du voisinage des Cordilières, de Cusco; ce qquina Connu aussi sous le nom d'Arica, doit être Considéré Comme un faux quinquina; il renferme un principe particulier: l'Aricine ou Cusconine. — Les proportions de Quinine & de Cinchonine varient beaucoup dans les qquinas suivant

les espèces ; la Cinchonine domine dans les gris, la quinine dans les jaunes ; les rouges renferment à peu près des proportions égales des 2 alcaloïdes. Les Quinquinas renferment en outre des acides quinique, tannique ou quinotannique, du rouge cinchonique, de la fibrine, un corps gras, une matière colorante jaune, de la gomme, une matière amylacée, de la potasse, de la chaux, de la silice, PO^5. Il est certain que dans tout Quinquina, plus il y a de tannin, moins il y a de quinine et de Cinchonine ; aussi le procédé employé autrefois pour constater la qualité des quinquinas était-il une grossière erreur ; on se contentait en effet de traiter la décoction par un sel ferrique, par de l'albumine ou de l'émétique, si ces réactifs donnaient un ppté abondant on en concluait que l'écorce était de bonne qualité ; or tous ces pptés ne prouvaient qu'une chose, c'était la présence d'un tannin ; plus le ppté était abondant & plus le quinquina était astringent, & partant plus il était pauvre en véritables actifs principes, quinine & cinchonine, un ppté abondant avec l'albumine ou l'émétique, une coloration verdâtre marquée avec le sel ferrique prouverait donc plutôt en défaveur du Quinquina essayé. Pour ce qui est du rouge cinchonique qui existe naturellement dans les quinquinas, il résulte des travaux de Berzélius que la proportion de ce produit dans le quinquina augmente considérablement quand on soumet l'écorce à une action prolongée d'une solution étendue de KHO^2 ; c'est que dans ce cas, il vient s'ajouter à ce qui préexiste dans l'écorce, le produit de la transformation d'une proportion plus ou moins forte d'acide quinotannique sous l'influence de l'alcali.

C'est dans le tissu cellulaire que se trouvent renfermées la quinine et la Cinchonine, c'est donc là qu'il faut chercher ces alcaloïdes ; aussi les écorces provenant des parties extérieures de l'arbre, écorces vieilles par conséquent et dont la trame cellulaire est déjà plus ou moins altérée, ne renferment plus que peu d'alcaloïdes & sont par conséquent à rejeter.

Dans le Commerce en gros, où l'on reçoit ordt. des quantités considérables de quinquinas à la fois (des surons), on se contente de vérifier et de constater la présence ou l'absence de certains caractères extérieurs ; un bon caractère, c'est la cassure : on casse en effet l'écorce par le milieu, si la cassure présente des fibres nombreuses qui dépassent en forme de brosse, on peut être sûr que l'écorce est riche en alcaloïdes ; si au contraire la cassure est nette, on peut conclure que l'on a à faire tout au moins à une qualité inférieure et peu riche en alcaloïdes.

En pharmacie, il est indispensable d'examiner chimiquement le quinquina ; avant de le doser, il est bon de le soumettre à des essais préliminaires ayant pour but de constater la présence de la quinine et du tannin ; on se sert dans ce but d'une réaction caractéristique pour la quinine. On prend 2gr. de quinquina en poudre fine que l'on traite par 15 à 20gr. d'eau bouillante additi.

onnée de qques gouttes de SO^4 ; de cette liqueur on prend ensuite 4 à 5 cmc, on y ajoute un volume égal d'Eau chlorée récente ; on y instille ensuite qques gouttes d'une dissolution saturée de Cyanure jaune ; formation d'un dépôt blanâtre qui ensuite par addition d'Amo prendra une coloration rouge ou brune suivant qualités ; une coloration verte indiquerait une forte proportion de tannin.

Différents procédés peuvent être employés pour doser la richesse d'un qquina en quinine & Cinchonine.

1°) Le procédé le plus simple consiste à faire bouillir 30 gs. de qquina en poudre grossière avec 250 gs. d'Eau additionnée de 1 à 2 gs. d'HCl ; on filtre, le résidu est soumis à une 2de ébullition avec une nouvelle eau acidulée ; on réunit les 2 liqueurs, on les évapore à 125 gs et on ppte par du $CO^2.KO$ ou du $CO^2.NaO$, ou mieux par la soude ou la $KO.HO$, ou même par Amo. Le ppté est toujours coloré par du rouge cinchonique ; on le redissout dans de l'eau acidulée, après l'avoir débarrassé par lavages de l'excès d'alcali employé, on le traite par du charbon animal & on filtre, puis on ppte une 2de fois les alcaloïdes.

Pour séparer alors la quinine de la Cinchonine, on traite le ppté convenablement lavé à l'Eau & suffisamment desséché par de l'Ether qui dissout la totalité de la quinine et ne dissout que de faibles proportions de Cinchonine ; le résidu de ce traitement par l'Ether peut être considéré comme de la Cinchonine pure et pesé comme tel après dessiccation ; la solution éthérée de quinine sera ensuite évaporée avec soin dans une capsule tarée de manière à pouvoir peser le résidu qui est de la quinine.

2°) On fait bouillir 30 gs. de qquina avec 150 gs. d'eau additionnée de 3 gs. d'acide acétique ; on répète l'opération une seconde fois ; on filtre les liqueurs réunies et on évapore à siccité. Le résidu est repris par l'Eau acidulée avec HCl ; après filtration et la liqueur n'étant pas trop fortement acide, on ppte, en ajoutant un excès de $PtCl^2$, la quinine et la Cinchonine à l'état de chlorures doubles ; on recueille le ppté, on le lave sur filtre ; puis après dessiccation suffisante on le traite par l'Ether qui dissout le chloroplatinate de quinine & ne dissout pas trace du chlorop: de Cinchonine. Desséché, à 100° le chloroplatinate de quinine renferme 44,3% de quinine, celui de Cinchonine en renferme 43%.

Mais ces 2 procédés exigent certaines opérations (filtration, évaporation, pesées) qui peuvent occasionner des pertes plus ou moins considérables, et par suite donner lieu à des résultats erronés. Voici un procédé plus long, mais plus exact :

3°) Au lieu de dissoudre les bases, on commence par dissoudre tous les autres principes renfermés dans le qquina ; dans ce but on profite de la propriété que possèdent les alcalis caustiques de laisser la quinine & la cinchonine à l'état insoluble, et de dissoudre la majeure partie des substances qui les accompagnent dans l'écorce de Qquina. Car le qquina outre la quinine & la Cinchonine (qui, pour le dire en passant, si elles sont insolubles dans l'Eau et la KHO^2 même employée en excès, ne sont pas entièrement insolubles dans un excès d'Amo), renferme encore, comme nous l'avons vu, des acides quinique & quinotannique

du rouge Cinchonique (produit de modification de l'acide quinotannique sous l'influence des alcalis) plus ou moins soluble dans l'eau, de la chlorine, des corps gras, des matières colorantes jaunes, une résine, de la gomme, une substance amylacée, de la potasse, de la chaux, de la silice.
On prend donc 12 gr. de quina en poudre grossière, on y ajoute 2 gr. d'une dissolution de KHO^2 au 1/4, et de l'eau bouillie q.s. pour obtenir une bouillie, puis on laisse le tout en contact pendant 24 h. à une température de 25° à 30°; au bout de ce temps la masse se boursoufle avec dégagement de gaz CO^2 et devient plus ou moins noire; KHO^2 entraîne en dissolution les acides quinique & tannique, la résine, les matières gommeuses & colorantes. La masse étant ainsi restée en contact est délayée dans de l'eau, jetée sur filtre & lavée à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage passent à peu près incolores; reste sur filtre la trame cellulaire renfermant dans ses cellules la quinine & la cinchonine; on fait ensuite bouillir ce résidu avec 240 gr. d'eau acidulée par 2 gr. de SHO^4, ou plutôt on le met à macérer pendant 15 min: avec cette eau préalablement portée à l'ébullition; on filtre; le liquide ainsi obtenu est incolore (ce qui est d'un grand avantage pour la séparation ultérieure des alcaloïdes), et renferme la quinine et la cinchonine à l'état de sulfates acides. On commence ensuite par faire une saturation incomplète de l'excès d'acide au moyen du $CO^2.CaO$ ajouté avec précaution (car si on sature complètement, on risque de voir une proportion plus ou moins considérable de quinine se précipiter en même temps que le $SO^3.CaO$); puis on laisse le tout en repos pendant 12 h: de manière à obtenir une précipitation complète du $SCaO^4$ (cette addition de $CO^2.CaO$ a pour but aussi de précipiter la matière colorante qui aurait pu échapper à l'action de KHO^2); on filtre, on évapore la solution à sec au bain-marie et on reprend le résidu de l'évaporation par de l'alcool qui laissant $SCaO^4$ insoluble, ne dissout que les sulfates des alcaloïdes; on chasse l'alcool par évaporation lente, on redissout dans l'eau acidulée de SHO^4 et on précipite la solution par un excès de $CO^2.NaO$; le précipité recueilli sur filtre est lavé à l'eau distillée jusqu'à épuisement complet; puis on fait comme ci-dessus la séparation des alcaloïdes au moyen de l'éther.
Dans cette macération de l'écorce avec KHO^2 étendue, on voit se développer des proportions énormes de rouge cinchonique; cette production de rouge cinchonique par action des alcalis sur l'acide quinotannique du quina est mise à profit par des vendeurs peu consciencieux qui transforment de cette façon les quinas gris de peu de valeur et pauvres en quinine & cinchonine en quinas rouges d'aspect très convenable; ils les font en effet macérer avec de l'AmO; altération d'acide quinotannique, l'écorce prend une teinte rouge prononcée, et après dessiccation il restera une écorce dont la nature serait difficile à reconnaître à ne prendre que les caractères physiques, mais dont l'examen chimique fera connaître sans peine l'infériorité.
4e Procédé. M. Rabourdin emploie le chloroforme pour séparer les alcaloïdes du quina; dans ce but il prend 10 gr. de quina réduit en poudre fine qu'il humecte avec q.s. d'eau distillée; puis il introduit le tout dans une

allonge à déplacement et on épuise avec une solution au 1/50 d'HCl ; on réduit par évaporation la liqueur à 150 gr, et comme elle renferme les bases à l'état de Chlorhydrates, on ajoute 5 gr. de KHO^2 et 15 gr de C^2HCl^3 ; on agite le tout vivement et on voit le C^2HCl^3 chargé des alcaloïdes se déposer au fond ; on décante la liqueur surnageante (KCl & excès de KHO^2) et la solution chloroformique est évaporée ; on reprend ensuite le résidu par de l'Eau acidulée : la majeure partie du rouge Cinchonique reste insoluble ; pour débarrasser la solution des dernières traces de cette matière Colorante, on ajoute avec précaution de l'amm., on filtre & la liqueur filtrée est traitée par un léger excès d'amm. qui précipitera les bases à l'état de pureté ; enfin séparation par l'Ether.

5°/. Un dernier procédé est fondé comme le 3°/ sur l'emploi de substances capables d'entraîner en dissolution, ou plutôt de rendre soluble tout ce qui n'est pas alcaloïdes ; ces derniers étant ainsi isolés dans les cellules du tissu, on traite le résidu par un dissolvant capable de dissoudre les alcaloïdes. voici comment on procède : On prend 10 gr. de quinquina ramassés sur différents morceaux de l'écorce à examiner, qu'on mélange intimement avec 10 gr. de chaux délitée ; on ajoute ensuite de l'Eau q.s. pour faire une bouillie pas trop liquide ; le tout est exposé à une température de 50° que l'on élève graduellement jusqu'à l'Ebullition ; après un contact de 1/2 h. on dessèche la bouillie avec soin, on l'introduit bien sèche dans un appareil à déplacement bien conditionné, et on l'épuise peu à peu avec un volume donné 100 cc, par ex. d'éther anhydre (on obtient ce dernier en faisant digérer pendant 24 h. de l'Ether ordinaire sur un mélange de chaux vive et de $CaCl$ sec, et puis décantant dans un flacon bien bouché). La chaux ayant décomposé les quinates alcaloïdes, a formé du quinate de chaux insol. et du quinotannate insol. avec mise en liberté des alcaloïdes, quinine & cinchonine que l'Ether a pour but d'entraîner en dissolution (quant aux matières Colorantes & résineuses, la chaux les a également fait passer à un état d'insolubilité complète). L'éther ne dissout donc que les alcaloïdes)# ; on recueille avec soin la solution éthérée qui servira pour le dosage ; on commence par la réduire par l'évaporation à 20 cc, puis sachant que les meilleures qualités de quinquinas ne renferment jamais plus de 5 %# (d'alcaloïdes), on y ajoute (de manière à avoir un excès d'acide) un volume exactement déterminé d'une liqueur titrée de SHO^4 ; une partie plus ou moins considérable de cet acide sert à saturer# (les alcaloïdes), reste une portion d'acide libre que l'on sature au moyen d'une liqueur également titrée d'Ammoniaque ; on arrive ainsi à déterminer la quantité de SHO^4 restée libre, & par suite la quantité de cet acide qui a été nécessaire pour saturer la quinine contenue dans nos 10 gr. de quinquina, (car l'éther n'a dissous que la quinine ; la cinchonine en sa qualité d'insoluble dans l'éther, est restée presque en totalité dans l'allonge).

Seulement l'emploi des liqueurs titrées sulfurique & ammoniacale ne présente pas toutes les garanties désirables ; en effet SHO^4 étant très avide d'Eau, le titre ne peut se maintenir fixe & constant, d'un autre

la quinine

de quinine

la quinine

côté, vu l'extrême volatilité de l'ammoniaque, une solution titrée d'amo présente tout aussi peu de stabilité. aussi est-il plus sûr et tout aussi commode d'employer comme liqueur acide une solution d'acide oxalique contenant 4g.086 de cet acide préalablement desséché par litre, et comme liqueur alcaline une solution préalablement titrée de KHO^2 ou de $NaHO^2$. On commence donc par ajouter à la solution éthérée de quinine 10cmc de la solution oxalique; puis on achèvera la saturation du mélange préalablement additionné de quelques gttes de teinture de tournesol en y faisant arriver à l'aide d'une burette graduée de la solution alcaline; on détermine ainsi le volume (a) de cette dernière qu'il faut pour saturer exactement la liqueur; une opération préalable ayant déterminé le volume de solution alcaline (b) nécessaire pour saturer 10cmc de la liq: acide; nous aurons pour la quantité d'acide oxalique qui aura servi à saturer la quinine de nos 10gr. de quina: $x = \frac{0.04086 \times (b-a)}{b}$, x connu il sera facile de passer au poids de Quinine. Cette méthode est la plus expéditive sans manquer pour cela d'exactitude.

VIe Leçon (6 Décembre).

Chap: 3. Produits & Principes immédiats.

(Tableau)
Produits & Principes immédiats
Les produits ainsi que les principes immédiats préexistent dans les Végétaux.
Les 1ers se distinguent des 2ds en ce qu'ils peuvent fournir un certain nombre de principes (l'huile par exemple), tandis que ces derniers à moins qu'on n'en dissocie les Eléments ne peuvent plus fournir d'autres matières (le sucre par exemple, l'acide tartrique, &c).
a) Produits immédiats.
La Manne. – Les Fécules. –
Les Sucs Gommeux. –
Les Sucs Résineux ou Résines. – Les Sucs gommo-résineux ou gommes résines.
Les Sucs huileux fixes ou huiles. – Les Sucs huileux volatils ou essences. –
Les Sels à acide organique & à base inorganique. –
Les Sucs obtenus par incision, expression, évaporation (Thridace, Opium, Aloès, Indigo).
b) Principes immédiats
Acides Végétaux. Bases Végétales. – Principes neutres. Sucres.

Devra être considéré comme principe immédiat tout principe naturel, préexistant dans un être vivant, soit végétal, soit animal, et duquel il est impossible de retirer un composé autre que lui-même sans le décomposer, l'altérer dans sa nature intime, sans dissocier, désagréger ses Eléments.

Un produit immédiat au contraire est une association de principes immédiats parfaitement séparables: ainsi l'huile produit immédiat, on peut en effet en retirer des acides gras, de la glycérine, souvent des matières colorantes; la manne, produit immédiat et même assez complexe, car elle renferme de la mannite, du sucre, de la résine, des matières colorantes, &c.; fécule, produit immédiat qui renferme outre le corps amylacé 1/10000 d'une huile essentielle à odeur fétide, et un peu de matière cireuse.

On doit récolter produits & principes immédiats (le nombre de ces substances que le pharmacien peut récolter ou faire récolter lui-même est à la vérité bien restreint) au moment de leur plus grande abondance dans le végétal. Ainsi la meilleure qualité de Manne est celle qui découle de l'arbre au moment où il en est gorgé, c: à d: en juillet & août; les qualités récoltées plus tard sont bien inférieures. Ainsi l'amidon du blé et la fécule doivent être extraites du grain & de la pomme de terre après leur entier développement & leur complète maturité, mais pour l'un et l'autre il faut bien se garder d'attendre la germination, en effet comme cet acte ne se fait qu'aux dépens d'une partie plus ou moins considérable de la substance amyloïde, il y a évidemment perte dans l'un & l'autre cas.

La Conservation de ces Produits naturels est soumise aux mêmes règles et exige les mêmes soins, les mêmes précautions que celle des Plantes & Parties de plantes employées.

Matières qui ne se trouvent pas toutes formées dans les Végétaux et qu'on ne peut assimiler ni aux produits ni aux principes immédiats, mais qui résultent de modifications profondes éprouvées sous des influences particulières, par certaines substances organiques:
Certaines espèces de Sucre.
Vin, Vinaigre, Alcool
Ether, Chloroforme

Mais la plupart de ces produits sont récoltés loin de notre pays ou sont l'objet de grandes Exploitations; le pharmacien ne peut donc dans ces cas là que soumettre les produits à un examen attentif & Consciencieux.

Manne. C'est un produit d'exsudation des Fraxinus Ornus & Rotundifolia qui croissent dans l'Italie méridionale & la Sicile; il possède une saveur sucrée due à un principe particulier, la mannite (dont les Mannes peuvent renfermer de 55 à 65%) mais qui n'est pas un sucre, attendu qu'elle est incapable de subir directement la fermentation alcoolique.

On Connaît différentes espèces de Manne, et d'abord la Véritable Manne en larmes qui exsude spontanément, dans la saison chaude, du bois & même des feuilles des fraxinus, c'est un produit d'une grande pureté qui ne se rencontre que dans quelques Collections d'amateurs, mais ne se trouve pas dans le Commerce; 2°, la Manne Geracy ou Manne Cannelée que le pharmacien doit seule employer à l'exclusion de la Manne en sorte & surtout de la Manne grasse qui, récoltée en Octobre & 9bre, par des temps ord[t] pluvieux, ne s'épaissit plus Convenablement & est toujours dans un état de fermentation plus ou moins avancé. — Une manne de bonne qualité, brisée par le milieu, doit présenter à la Cassure une espèce de Cristallisation; mais il est évident que ce caractère ne doit pas être bien Convaincant, car rien n'est plus facile que de donner à la Manne en sorte une Cassure Cristalline, il suffit de la faire fondre avec une proportion Convenable de sucre et puis de Couler dans de petits moules (de manière à obtenir un produit imitant la manne Cannelée). D'un autre côté il n'est pas rare de voir mélanger des qualités inférieures avec une forte proportion de sucre en poudre, et puis ajouter au mélange fondu une substance qui lui donne des propriétés laxatives, soit Sel minéral $SnaO^4$, soit même produits résineux drastiques; enfin la Manne en sorte peut avoir été mélangée avec de l'amidon ou de la fécule pour lui donner de la Consistance.

Pour récolter la Manne, on pratique une incision horizontale sur des fraxinus suffisamment développés (ayant ord[t] 6 à 7 ans), et à une Certaine distance du pied; quand cette 1[ère] incision cesse de suinter, on en pratique une nouvelle un peu plus haut, et ainsi de suite à des hauteurs toujours un peu plus Elevées, de manière à arriver à la fin de la 1[ère] année, à peu près à hauteur d'homme. Les années suivantes on fait de nouvelles incisions toujours à une Certaine distance au dessus des précédentes; l'arbre, suivant qu'il est plus ou moins Vigoureux, résistera à ces mutilations de 8 à 12 ans. Une fois que les incisions paraîtront improductives, on abat l'arbre et on le remplace par un nouveau sujet.

La Manne Cannelée possède une saveur doucereuse, mais ne doit jamais produire l'impression de gratter le gosier, caractère propre aux qualités inférieures.

Pour reconnaître si une Manne a été frauduleusement additionnée de

sucre, on en prend un poids déterminé qu'on met à fermenter dans un ballon avec de l'eau et de la levure de bière ; les produits gazeux de la fermentation se rendent par un tube à dégagement dans une solution de BaCl ou de (AmCl) CaCl additionnée d'AmO (il est avantageux d'employer dans ce cas BaCl au lieu de CaCl, le $CO^2 \cdot CaO$ étant loin d'être complètement insoluble dans l'eau ; si l'on emploie toutefois CaCl, il est bon de filtrer le liquide bouillant, $CO^2 \cdot CaO$ étant moins soluble à chaud qu'à froid) ; on ppte ainsi tout le CO^2 produit par la fermentation à l'état de BaO. CO^2 qu'on recueille sur filtre, qu'on pèse après lavage & dessiccation, et du poids duquel on déduit la quantité de sucre fermentescible contenu dans notre Manne. — Comme la mannite est restée sans altération dans notre ballon, nous pourrons reprendre le résidu de la fermentation, préalablement évaporé, par de l'alcool à 86° bouillant, filtrer rapidement la solution alcoolique et par refroidissement la presque totalité de la mannite se séparera sous forme d'aiguilles complètement incolores qu'on pourra recueillir sur filtre & peser après dessiccation. — Si l'on veut aussi isoler les autres principes contenus dans la Manne (nous supposons ici que ce soit une manne non falsifiée), on commencera par ppter la matière mucilagineuse qui est gênante ici comme dans toute autre analyse élémentaire ; on y arrive facil. en additionnant la solution aqueuse de Manne d'acétate triplombique ; le dépôt recueilli sur filtre & convenablement lavé pourra servir à l'extraction du principe gommeux ; quant à la solution filtrée, débarrassée par un courant d'HS de l'excès d'acétate triplombique, et filtrée de nouveau, elle sera évaporée à sec, puis le résidu traité par de l'Ether (en chauffant dans de l'eau chaude par ex.) ; si résine il y a, et la Manne en renferme toujours une faible proportion, l'Ether se colorera en jaune ou en jaune-verdâtre, cependant si la proportion de résine se réduit à des traces, l'Ether ne se colorera que d'une manière très-peu sensible. — Si la Manne est mélangée de fécule ou d'amidon, ces corps resteront dans le résidu insoluble dans l'alcool bouillant, et dans ce résidu ces substances amyloïdes seraient faciles à retrouver avec le microscope. On peut aussi, pour reconnaître cette falsification, dissoudre la manne dans de l'eau bouillante ; par refroidissement la solution au lieu de rester limpide prendra une teinte plus ou moins opaline et une consistance se rapprochant plus ou moins de celle de l'Empois ; si la proportion d'amidon ou de fécule est peu considérable, l'eau iodée nous en décèlera toujours la présence. — La solution alcoolique de la manne se troublera par addition d'eau, si cette manne a été additionnée d'une faible proportion de résine purgative. — Enfin pour ce qui est des sels purgatifs minéraux, on peut incinérer un poids donné de manne, apprécier le poids des cendres, et en reconnaître la nature & la composition ; on peut aussi, dans le cas du $NaSO^4$ épuiser la manne par de l'alcool qui ne dissout pas ce sel ; le résidu repris par l'eau et traité par un sel de baryte donnera un ppté abondant qu'on pourra recueillir sur filtre, laver, sécher et peser, pour déterminer ainsi la quantité de sulfate qui aura été frauduleusement ajouté.

On connaît différentes espèces de Mannes entièrement distinctes de la Manne des Fraxinus : ainsi on récolte en Arabie & en Syrie un produit commercialement sous le nom de Manne (Manne des Israélites), c'est le suc épaissi plus ou moins sucré qui exsude

des branches terminales de certains Astragalus, auquels Arabes emploient comme édulcorant.
Ainsi la Manne de Briançon qui découle dans certaines parties de la France du Chêne & du Larix Europaea.

Amidon & substances Féculentes.

Les matières féculentes ou amylacées se trouvent dans presque tous les végétaux, mais avec des propriétés physiques & chimiques différentes; on désigne spécialement sous le nom de Fécule celle que l'on extrait de la Pomme de terre; l'Amidon est la substance amylacée des Céréales, & en particulier du Blé, c'est ce dernier qui doit être exclusivement employé en pharmacie. On rencontre aussi un certain nombre de fécules provenant de différentes racines.

L'amidon du Blé est une poudre blanche coulant à la façon des poudres ordinaires, quand on le verse d'un récipient dans un autre, c'est à dire d'une manière saccadée; la présence du gluten donne à l'amidon une couleur grisâtre, aussi doit-on apporter les plus grands soins à la séparation de ce principe albuminoïde dont la présence rend la conservation des Amidons très problématique et rend l'amidon impropre à certains usages industriels; on y arrive en traitant l'amidon à plusieurs reprises par de l'eau de chaux qui dissout le gluten et l'entraîne en totalité; mais ce traitement par l'eau de chaux a un inconvénient, en effet avec quelque rapidité qu'on agisse, on ne pourra jamais empêcher la carbonatation d'une proportion plus ou moins considérable de CaO, aussi trouve-t-on toujours dans les amidons 1er blanc une faible proportion de $CO^2.CaO$, sans que pour cela il y ait fraude (à moins que toutefois la proportion de $CO^2.CaO$ ne dépasse certaines limites, ce qui est facile à constater.

L'amidon est souvent fraudé par l'addition d'autres substances amylacées de moindre valeur comme la fécule, les farines de riz, de Maïs, de féverolle.

La présence de l'amidon de maïs ou de riz est facile à reconnaître par un simple examen microscopique; à cet effet on lave l'amidon sous un mince filet d'eau, de manière à entraîner l'amidon de blé; il restera des fragments anguleux provenant des périspermes cornés de maïs ou de riz, et qu'on reconnaîtra facilement au Microscope.

La présence de la fécule pourra de même être constatée à l'aide du microscope; on sait en effet que les grains de fécule sont plus volumineux, plus arrondis que les granules d'amidon, de plus ils présentent à un point variable de leur surface une sorte de cavité ou de trou très apparent & que l'on appelle hile. Cette différence dans le volume et la grosseur des granules est singulièrement augmentée sous l'influence d'une solution étendue de KHO^2; pour produire cette dilatation du granule féculent, on délaie une quantité minime d'amidon suspect dans une goutte d'eau sur un verre, on le met sous l'objectif, et on ajoute à l'aide d'une baguette une goutte d'une solution de KHO^2 (renf. 1½ à 2%); on voit au bout de fort peu de temps les granules de fécule, s'il y en a, tripler de volume (phénomène qui sera encore rendu plus apparent par l'addition de l'Eau iodée), ceux d'amidon au contraire conservant leur volume primitif.

Il est encore plus aisé de distinguer la fécule de l'amidon ; et d'abord quand on déverse la fécule, elle coule d'une manière non interrompue à la façon des liquides ; l'amidon au contraire coule par saccades comme les poudres ordinaires. Quand on délaie l'amidon dans une solution étendue de KHO^2, qu'on sursature ensuite l'alcali par une autre solution étendue d'un acide quelconque et qu'on échauffe ensuite le tout à 80°, on ne perçoit aucune odeur particulière ; la fécule traitée de la même manière dégage une odeur nauséabonde qu'il faut attribuer aux faibles proportions d'huile essentielle qu'elle contient toujours, huile qui entre en dissolution sous l'influence de l'alcali et est ensuite mise à nu par l'action de l'acide. La production de cette odeur caractéristique avec un amidon serait une preuve de la présence dans cet amidon d'une proportion plus ou moins considérable de fécule.

Voici une autre réaction propre à la fécule de pommes de terre et qui permet de la distinguer de toute autre substance amylacée : si l'on prend 5 gr. de fécule qu'on délaie dans 50 gr. d'eau, qu'on ajoute ensuite 5 gr. de KHO^2 au 1/5, on obtient à froid et au bout de très peu de temps un empois, un magma d'une consistance telle que l'on peut renverser le récipient sans qu'il bouge, et qu'une baguette de verre enfoncée au milieu de cette masse s'y maintient parfaitement en position verticale. Tout amidon ou toute autre fécule pure de fécule de pommes de terre, placé dans les mêmes conditions, donne un liquide assez fluide ; 1/20 de fécule suffit pour leur communiquer la propriété de former ainsi un magma consistant.

Pour reconnaître dans l'amidon la présence de la farine de féverolles ou de fèves, on en fait un extrait alcoolique qu'on évapore à siccité dans un bain marie, et qu'on soumet ensuite à l'action successive des vapeurs nitriques et du gaz AzH^3 ; à cet effet on étend de cet extrait sur une plaque en verre, qu'on place sur une capsule dans laquelle on chauffe d'abord du AzO^5. HO, puis de l'AzO ; au bout de 8 à 10 min. de contact, il se produira sur la plaque de verre une coloration rouge intense, si l'amidon en question contenait de la farine de féverolles.

On se sert aussi en pharmacie de différentes matières amylacées exotiques, comme le sagou, l'arrow-root, le tapioka, le manioc, la cassave, auxquelles on substitue très souvent des produits artificiels dont la base est la fécule de pommes de terre et qui imitent si parfaitement quant à la forme et aux caractères extérieurs les substances exotiques en question, qu'un connaisseur même pourrait s'y tromper ; il est évident que la faveur permettra de reconnaître facilement s'il y a ou non substitution, d'ailleurs les 2 réactions ci-dessus indiquées et qui sont propres à la fécule de pomme de terre à l'exclusion des fécules exotiques nous donnent un moyen bien simple de reconnaître s'il on a affaire réellement à un produit exotique, ou si ce n'est qu'une préparation de fécule.

On emploie également en pharmacie une substance qui nous vient de la Perse et qui est connue sous le nom de SALEP ; ce produit que nous fournissent différents Orchis, est aussi très souvent imité à s'y

méprendre par un mélange de fécule et de Gomme adragante en proportions voulues pour que le mélange mis en pâte et versé dans des moules donne par refroidissement & dessiccation une substance solide & de belle apparence. Mais une réaction bien simple nous permettra de constater si ce que nous achetons comme salep est ou non un produit artificiel : si l'on prend 1p: de salep en poudre fine 1p: de MgO et 500p. d'Eau, si l'on délaie à froid et avec soin le mélange des 2 poudres dans l'Eau, que l'on chauffe ensuite avec précaution & jusqu'à l'ébullition, on obtient par refroidissement (avec du salep vrai) au bout de 3 à 4 h: un liquide qui d'abord opalin, puis lactescent, finit par devenir gélatineux & par acquérir une certaine consistance.

Les Gommes sont des produits d'exsudation fournis par un grand nombre de végétaux, mais différant entre eux par certaines propriétés, les unes sont complètement solubles dans l'eau, d'autres ne s'y dissolvent que partiellement, d'autres enfin ne s'y dissolvent pas du tout. Tantôt ce sont des produits assimilables à l'arabine ; tantôt elles se rapprochent plutôt des matières amylacées, présentant au microscope une granulation nette, colorable en bleu par l'iode, et pouvant sous l'influence des acides se transformer en glucose.

Les Gommes ont pour caractères communs d'être insolubles dans l'alcool & l'Ether, dans les huiles fixes & volatiles ; sans odeur ni saveur, elles sont infusibles & incristallisables ; sous l'influence de NHO^6 ordinaire, elles se transforment en acides mucique & oxalique (ce qui les distingue de la dextrine) ; elles se rapprochent donc sous ce rapport du sucre de lait (qui est cristallisable) et de la pectine, qui, traitée par un alcali se transforme en pectate.

Guérin admettait 3 genres de Gommes : 1°, le genre Arabine soluble à froid dans l'Eau ; 2°, le Genre Bassorine soluble à la suite d'une ébullition très-chaude[*] non à froid, 3°, le genre Cérasine, insoluble à chaud & à froid prolongée[(1)]

Aujourd'hui on reconnaît généralement 4 espèces de Gomme : la gomme arabique, la gomme de Barbarie, les gommes Bassora & Adragante, et les Gommes des Cerisiers (Prunus).

Dela Gomme arabique. Cette gomme renferme un principe immédiat particulier que Guérin appelait arabine, mais qui, à vrai dire, n'est pas un corps neutre ; l'arabine est un véritable acide qui, dans la gomme arabique, est toujours combiné en partie ou en totalité à des bases comme la chaux, quelquefois la magnésie ; la gomme arabique doit donc être considérée comme un arabinate neutre ou acide de chaux et de magnésie. Cet acide particulier ne forme des sels solubles qu'avec les bases alcalines & alcalino-terreuses ; ses combinaisons avec les Oxydes métalliques sont toujours insolubles, quelquefois même ont la propriété de former une masse gélatineuse, comme par exemple sa combinaison avec l'oxyde ferrique ; cette formation de composés gélatineux est mise à profit pour reconnaître la présence de la Gomme arabique

dans une solution donnée, et constitue une des réactions les plus sensibles qu'on connaisse; le réactif qu'on emploie est une solution de $(SO^3)^3 Fe^2 O^3$ pour obtenir en dissolvant 10 gr de fer métallique dans une quantité suffisante de $SHO4$, oxydant le SO^3 FeO ainsi obtenu en présence de q. s. de $AzHO6$ concentré, et étendant le tout de manière à avoir 100 cmc de solution. Ce réactif pourra servir par exemple pour reconnaître la présence de la gomme dans un sirop de gomme fait avec la dextrine ou du moins soupçonné de l'être; on prend dans ce cas 1 division de solution gommeuse, 19 divisions d'eau, on ajoute 1 gtte de solution ferrique, et le mélange (si la solution primitive renfermait de la gomme) se transformera en masse gélatineuse.

VIIe Leçon (11 Décembre)

Avant de continuer l'histoire de la gomme arabique, quelques mots encore sur les gommes en général: les gommes ne sont pas généralt aussi bien caractérisées que les résines; ainsi il est des gommes qui n'en portent que le nom, la gomme adragante par exemple, produit complexe qui renferme une faible proportion seulement de gomme soluble, analogue à l'arabine, une forte proportion au contraire d'un produit en tout comparable aux matières amylacées, et en effet la poudre tout comme la gelée de gomme adraganthe donnent au bout de fort peu de temps une coloration bleue avec l'iode; il est même certaines G. adraganthes venant de la Perse qui présentent évidemment le granule amylacé sous le microscope. Dans le cas de la gomme adraganthe, la propriété d'être colorable en bleu par l'iode est donc spéciale à la gomme et n'est pas une preuve de sophistication.

Ce qui distingue encore le genre Arabine du G. Bassora, c'est que la première traitée par $AzHO6$ se transforme en majeure partie en acide mucique; la 2de au contraire dans les mêmes conditions donne absolument les mêmes produits que les substances amylacées dextrine, glucose, acide oxalique)

La gomme arabique se présente en fragments irréguliers, à cassure brillante & conchoïde; elle est soluble dans l'eau presque en toute proportion, sa dissolution est visqueuse; cette dissolution laisse par évaporation un vernis brillant. Elle est, comme nous l'avons vu une combinaison particulière formée par un acide, l'acide arabinique, avec certaines bases, la potasse, la soude, la magnésie l'oxyde de fer, la chaux; elle renferme des traces d'acides malique, phosphorique & acétique et présente toujours à sa surface une légère enveloppe âcre & astringente dont on fait bien de la débarrasser, pour les usages de la pharmacie, par lavages à l'eau froide. La preuve que la gomme est une véritable combinaison saline, c'est qu'elle peut opérer des doubles échanges avec d'autres sels, c'est ainsi que l'on peut décomposer les arabinates solubles de la gomme par un sel ferrique et précipiter l'acide à l'état de gummate ou d'arabinate ferrique insoluble. Quand on enlève à la gomme arabique les bases qui s'y trouvent combinées à l'acide

gummique, il reste un résidu qui représente plus du tout les propriétés de la gomme ; ainsi en traitant un mucilage de gomme arabique par de l'alcool, on ppte l'arabine de Guérin, ou plutôt la combinaison d'acide Gummique avec la chaux & la magnésie, &c ; si l'on reprend ce ppté par HCl, puis qu'on le lave avec soin, il reste une matière acide, l'acide gummique, qui est soluble dans l'alcool, mais qui, en présence de traces infiniment petites d'un acide minéral ou d'ammoniaque, devient immédiatement insoluble dans l'alcool.

La gomme en dissolution donne un ppté abondant & souvent très consistant avec le sous acétate de plomb, les sels ferriques, l'azotate mercureux. Un mucilage épais de gomme arabique (3 p. de Gomme & 3 d'Eau) trituré avec 1 partie de Borax en poudre donne d'abord un liquide qui ne tarde pas à s'épaissir & finit par devenir tout à fait solide & pulvérisable.

La gomme en dissolution est qq fois plus difficile à reconnaître, et pourrait dans certains cas être confondue soit avec la dextrine, soit avec des principes de nature mucilagineuse ressemblant à la Gomme sous certains points de vue (principes mucilagineux de la graine de lin, de la rad: de Guimauve, de la semence de Coings, &c).

Et d'abord la dextrine peut, sous certaines influences, se transformer directement en glucose, ce qui n'a pas lieu pour la Gomme arabique, (nous avons vu pourtant que certaines Gommes du genre Sapora pouvaient par Ebullition avec SHO^4 étendu fournir du sucre, mais que ce glucose provenait du principe amyloïde contenu naturellement dans ces Gommes) Quant à ces autres principes mucilagineux, ils sont pptables par $SnCl$, l'alun et l'acétate neutre de plomb réactifs qui ne donnent pas de ppté avec la gomme arabique pure (à moins que toutefois l'acétate de plomb ne renferme une certaine proportion d'acétate basique).

<u>De la Gomme Adragant*h*e</u>. Cette gomme renferme 2 principes, l'un soluble dans l'eau, véritable arabine, l'autre insoluble dans ce liquide, mais s'y gonflant considérablement, c'est de la bassorine ; cette bassorine ou bien renferment constamment des matières amylacées, ou bien est elle même une substance se rapprochant beaucoup des Corps amyloïdes, et en effet elle bleuit par l'iode ; sous l'influence prolongée de $SHO4$ étendu & à 70° environ, elle se transforme partiellement en sucre ; enfin, quand on laisse de la Gomme adragant*h*e en mucilage aqueux exposé au contact de l'air, elle subit partiellement une véritable fermentation et se transforme au bout de peu de temps en acide lactique, et le mucilage primitivement consistant finit par devenir complètement liquide ; cette propriété de pouvoir subir la fermentation lactique rapproche donc encore la gomme adragant*h*e ou plutôt la partie insoluble de cette gomme des matières amylacées, et la distingue nettement de la Gomme arabique qui d'ailleurs est complètement soluble dans l'Eau.

Pour juger de la qualité d'une gomme adragant*h*e, il faut

examiner jusqu'à quel point elle peut fixer l'Eau : 1p: de gomme & 8p: d'eau doivent donner une masse très-Consistante ; 1p: de gomme & 144 p: d'Eau doivent encore donner un liquide visqueuse. Quand il s'agit de reconnaître si une Gomme adragante est sophistiquée ou non par mélange avec des matières amylacées, la réaction par l'iode ne peut donc pas donner d'indication ; en cas de falsification par la fécule, on peut faire agir du SHO^4 étendu à une température de 80° sur la gomme suspecte ; la présence de la fécule se reconnaîtra au dégagement d'huile de pommes de terre, à odeur caractéristique.

<u>Sucs résineux</u> Ce sont des produits immédiats renfermant beaucoup d'H et de C ; elles brûlent avec une grande facilité en donnant beaucoup de fumée. Les résines sont complètement <u>insolubles dans l'Eau</u>, à moins toutefois qu'elles ne renferment certaines matières amylacées qui en facilitent singulièrement la dissolution : ainsi tandis que la résine de Jalap pure est complètement insoluble dans l'Eau, on obtient par ébullition prolongée de la racine avec l'Eau et évaporation de la liqueur un extrait aqueux qui renferme une notable quantité de résine maintenue soit en dissolution, soit en suspension dans l'Eau à la faveur de la matière amylacée devenue empois. Elles sont diversement <u>solubles dans l'alcool</u> ; la résine de copal cependant est insoluble ou ne se dissout que difficilement dans l'alcool seul ; pour la dissoudre dans ce menstrue il faut d'abord la mettre en contact avec l'acetone qui la ramollit, la désagrège et finit par la rendre plus ou moins complètement soluble dans l'Alcool. Elles sont plus <u>solubles dans l'Ether</u> ; 2 résines cependant y sont insolubles, celles de Jalap & du Liseron ; la résine de Jalap, il est vrai, cède à l'Ether 1% de son poids, mais ce n'est pas de la résine proprement dite qui, dans ce cas, se dissout dans l'éther, mais des matières étrangères & surtout des matières colorantes. <u>L'acide acétique</u> dissout complètement les résines, et il y en a plusieurs qui dans ce cas deviennent cristallisables ; ainsi quand on traite par $C^4H^4O^4$ concentré la gomme laque qui est un mélange de plusieurs résines, l'une de ces résines, la résine γ peut être obtenue à l'état cristallin. Les unes sont plus denses, les autres moins denses que l'eau. elles sont toutes fusibles sous l'influence de la chaleur. Il y en a qui se présentent à l'état de dissolution dans des huiles volatiles, comme la térébenthine ; dans ce cas, par évaporation de l'huile volatile, on obtient un résidu friable, sec ; cependant il en est qui restent toujours molles à quelque température qu'on les soumette, comme le Baume de la Mecque. — Il y a des résines jouant le rôle d'acides rougissant le papier de tournesol, et formant avec les bases des combinaisons définies ; ces résines acides sont facilement attaquées par les alcalis et forment des résinates pour la plupart insolubles dans un excès d'alcali ; tous ces résinates ne renferment jamais d'eau de cristallisation. — D'autres résines se refusent à se combiner aux bases & ne forment jamais de résinates, comme le Baume de la Mecque. L'oxygène de l'air a peu d'action sur les résines, cependant la résine de Gayac exposée à l'air et à la lumière bleuit très-rapidement. — Les résines renferment toujours naturellement outre le principe résineux des matières colorantes, des huiles volatiles, un peu de cire, des matières gommeuses et extractives, des sels, quelquefois aussi des acides organiques

libres. Nous avons peu de résines qui puissent être examinées chimiquement; pour celles qui peuvent l'être, l'examen chimique se borne à reconnaître l'identité ou le degré de pureté de la substance.

Baume de Copahu. Cette substance produite par une plante de la famille des Légumineuses, le Copaïfera officinalis, est une dissolution de Résine dans de l'huile volatile, en proportions variables; la proportion de l'huile varie de 32 à 60%, celle de la résine de 30 à 50%; comme cette résine qui d'ailleurs possède une réaction franchement acide, présente la plus grande analogie avec la résine de la Térébenthine, il en résulte que les falsifications du Copahu ne sont pas rares. Les fraudes, provenant d'addition de Térébenthine, sont assez difficiles à reconnaître, puisque la résine de Copahu a la même composition que la Colophane; on y arrive cependant en se basant sur des propriétés physiques, en agitant le baume suspect dans un flacon rempli aux 2/3; s'il renferme de la térébenthine, il s'écoulera inégalement, dès qu'on cesse d'agiter, le long des parois du flacon, en formant des stries fort apparentes; du baume de Copahu pur au contraire coulera tranquillement & sans interruption.

On peut profiter de la complète solubilité du Copahu pur dans l'alcool pour reconnaître la falsification de cette substance avec des huiles fixes tenant en dissolution de la Colophane; mais les fraudeurs emploient dans ce cas une huile soluble dans l'alcool,# or c'est l'huile de ricin qui sert à cet usage; dans ce cas la solubilité dans l'alcool ne sera plus un caractère ou une preuve de pureté.

#L'huile de ben est également soluble dans l'alcool

On peut, pour reconnaître cette fraude, laisser tomber une goutte du Copahu suspect sur une feuille de papier (joseph)# et chauffer ensuite sur un charbon rouge# jusqu'à ce que toute l'huile essentielle ait disparu, il ne doit rester sur le papier qu'une tache brillante, non entourée d'un cercle huileux, et formée par de la résine sèche & cassante. Ou encore on fait bouillir dans une capsule du Copahu avec de l'eau jusqu'à ce que toute l'huile volatile se soit volatilisée; le résidu de l'évaporation à sec doit être une résine sèche & friable; si cette résine était visqueuse, la visquosité pourra être attribuée à la présence d'une huile fixe dans le Copahu en expérience. Ainsi donc un Copahu pur doit se dissoudre complètement dans de l'alcool à 95°; d'un autre côté, un copahu pur d'huile fixe, additionné d'un tiers de potasse caustique, devra donner une solution parfaitement limpide; on peut aussi se servir de l'ammoniaque à 22° pour reconnaître dans le Copahu la présence d'une huile fixe; 3 vol: de Copahu pur, mélangés à 1 vol: d'amo à la température de 10 à 15°, devront donner une solution claire et limpide, dans l'un et l'autre cas, s'il y a de l'huile, elle donnera avec l'alcali une véritable émulsion plus ou moins opaline.

#collé

#ou sur un fer chaud

On a aussi voulu se baser sur la solidification du Copahu par la Mgo calcinée pour reconnaître la pureté de cette Oléo-résine; 4 p: de Copahu doivent donner avec 1 p: de Mgo un mélange complètement solide; mais ce procédé n'est pas justement infaillible; en effet les mêmes opérateurs sont arrivés de cette manière à des

résultats diamétralement opposés ; tandis qu'avec des Copahus de toute première qualité il leur a été impossible, dans certaines conditions, d'obtenir la solidification, ils ont au contraire obtenu, par le même procédé, une solidification facile avec des Copahus reconnus de mauvaise qualité ou falsifiés à dessein. Comment expliquer ces résultats si peu en harmonie avec le point de départ ? Tout récemment un pharmacien militaire nous a donné la clef de ce mystère, et a reconnu que la présence d'une certaine proportion d'Eau, soit dans la MgO soit dans le Copahu est essentiellement nécessaire pour que solidification se fasse. il a démontré qu'en mélangeant de la MgO anhydre et du Copahu également exempt d'Eau, on n'arrive jamais à produire de solidification, à moins d'employer une masse de magnésie ; aussi faut-il, pour obtenir une réaction fidèle, préalablement hydrater la magnésie en l'humectant avec une quantité suffisante d'Eau ; seulement faut-il avoir soin de ne pas laisser trop longtemps MgO ainsi humectée au contact de l'air, de peur d'en déterminer une carbonatation partielle (la magnésie une fois carbonatée n'agit plus sur le Copahu) ; aussi est-il préférable de saturer d'Eau le Copahu lui-même, en le mettant en contact avec 1/4 de son poids d'eau pendant 24h. et à une température de 25° ou 30°, décantant ensuite l'Eau non interposée, et mélangeant le Copahu ainsi saturé avec 1/15 ou 1/16 de magnésie calcinée ; avec ces précautions, & en employant ces proportions, on obtiendra immanquablement une solidification si le Copahu est de bonne qualité.

La Résine de Gayac présente une réaction caractéristique spéciale que voici : quand on mélange dans un mortier 1p: de résine, 4p: de savon amygdalin et 1p: de HgCl en présence d'un dissolvant (l'eau ou mieux encore l'alcool), on obtient au bout de fort peu de temps une magnifique coloration bleue intense, persistante & soluble dans l'Eau ; si la couleur est pâle, il y a fraude.

La Résine de Jalap, en raison de son prix élevé, est très-sujette à des falsifications ; il est donc important de savoir reconnaître si un médicament aussi précieux est ou non falsifié. De la résine de Jalap pure est insoluble dans l'Eau, insoluble dans l'Ether auquel elle doit abandonner tout au plus 1% de son poids, très-soluble dans l'alcool ; la solution alcoolique donne avec l'eau un ppté blanc soluble dans la potasse caustique, et restant soluble même par addition d'un excès d'alcali (caractère qui lui est commun avec les Résines de Gayac & de Scammonée ; toutes les autres résines formant des Résinates insolubles dans un excès d'alcali caustique ; si donc la dissolution de résinate alcalin donne un ppté par addition d'un excès d'alcali, on pourra conclure à la présence d'une résine étrangère (la Colophane, par exemple) ; si ensuite on sature cette solution de résinate dans un excès d'alcali par un acide minéral, l'acide SHO4 par exemple, la liqueur restera claire, (si c'est de la résine de Jalap pure), l'action de KHO2 en excès ayant modifié cette résine acide insoluble dans l'Eau, & l'ayant transformée en une nouvelle résine soluble ; toutes les

autres résines à l'exception toutefois de la résine de Scammonée (qui d'ailleurs se distingue de la résine de Jalap par sa solubilité dans l'éther) donnant dans ce cas un précipité de résine acide insoluble dans l'eau. Quant à la résine de Gayac, elle se distingue également de celle de Jalap par sa solubilité dans l'éther, et sa présence dans la résine de jalap peut d'ailleurs aussi se reconnaître à l'aide de la Réaction que nous avons indiquée ci-dessus comme propre à la Résine de Gayac.

Les Sucs Gommo-Résineux participent en même temps des propriétés des gommes et de celles des résines, mais elles ne donnent guère de réactions chimiques spéciales, à l'exception toutefois de la Scammonée qui se comporte vis à vis de l'alcool, de la KHO^2 et de SHO^4 tout comme la résine de Jalap, si toutefois, on prend la précaution de filtrer la solution alcoolique de Scammonée.

Les Baumes sont caractérisés par la présence qu'il importe de constater d'un acide balsamique le sublimable soit benzoïque, soit succinique soit cinnamique.

VII.e Leçon (du 13 Décembre).

Les Huiles fixes ou matières grasses se rencontrent dans une foule de végétaux; suivant leur consistance à la température ordinaire, elles sont appelées beurres ou huiles. Les huiles se rencontrent plus particulièrement dans les semences, quelquefois dans les fruits, rarement dans les racines. Ces corps gras se trouvent renfermés dans des cellules qu'il faut déchirer pour les en extraire. On appelle ord. Beurres les corps gras qui à 25° ont encore une consistance butyracée ou même encore une consistance ferme plus que celle du beurre, (Beurre de Cacao, de Muscade, de Coco, Cires Végétales).

Les huiles fixes sont insolubles dans l'Eau; elles sont diversement solubles dans l'alcool; l'immense majorité y est même à peu près insoluble; il n'y a que les huiles de Ricin, de Croton-tiglium et de Ben qui soient véritablement solubles dans l'alcool; d'autres cependant, comme les huiles des semences de Chanvre, des Pinus & des Abies, sont assez solubles dans l'alcool bouillant. Elles sont généralement solubles dans l'éther et les huiles volatiles.

Les beaux travaux de MM. Chevreul & Braconnot nous ont renseigné sur la véritable nature des corps gras qui ne renferment qu'un petit nombre de principes; et sont le résultat de la combinaison de 3 acides gras, les acides margarique, stéarique et oléique avec un corps neutre la Glycérine. il est vrai que l'acide stéarique ne se trouve que rarement & en infaillible proportion dans les huiles végétales qui renferment un peu plus d'acide margarique, mais surtout de l'acide oléique. Quand on traite les huiles fixes par un alcali caustique, on détermine la séparation de leurs composants avec mise en liberté de glycérine ou principe doux des huiles qui surnage en dissolution dans l'eau, et formation de véritables sels alcalins, oléate, margarate & stéarate de potasse, de soude, &c .... l'ensemble de ces sels constitue un savon, et quand

onsraite ce savon par un acide, on détermine la séparation de ces acides gras dont il était question plus haut. — Les acides puissants exercent également une action particulière sur les corps gras; ils séparent le corps gras en ses éléments, acides gras et glycérine, et forment tout aussi bien avec les acides qu'avec la glycérine des acides copulés d'une nature particulière; c'est surtout l'action de l'acide sulfurique, le corps destructeur par excellence, qui est nettement dessinée. Comme exemple d'un acide copulé de ce genre nous citerons la Nitroglycérine, dont les propriétés fulminantes ont occasionné tant d'accidents dans ces derniers temps et viennent d'être utilisées tout récemment en lieu & place de la poudre de mine. — Les huiles sont aussi attaquées par l'oxy. de l'air dont l'action est diverse: il y a des huiles qui, en absorbant cet O se dessèchent & forment vernis sur les objets qu'elles recouvrent, ce sont les huiles siccatives (huiles de lin, de noix;) les autres rancissent (ce sont les huiles ordinaires). M. Th. de Saussure a le premier rendu compte de cette absorption de l'O par les huiles siccatives; il a reconnu qu'en mettant en contact avec un volume déterminé d'O de l'huile de noix répandue sur une assiette de manière à former une couche de 0.006 de hauteur, (le tout étant recouvert d'une cloche), l'huile n'avait à peine absorbé dans les 3 premiers mois que 3 fois son volume d'O; mais l'absorption une fois commencée a ensuite continué avec une grande rapidité, et dans les 8 jours suivants, l'absorption a été de 60 fois son volume; dans les 15 jours suivants, elle a même atteint 140 fois son vol: d'O.

Il n'est donc pas indifférent d'exposer ou de ne pas exposer une huile fixe à l'air; mais c'est surtout pour les huiles non siccatives qu'il est bon de se garantir de l'action de l'air, car dans ce cas-là ce n'est plus une simple solidification, mais une altération, l'huile devient rance; cette altération marche surtout avec une grande rapidité, quand l'huile renferme une certaine dose d'eau dont la présence est essentiellement nécessaire au phénomène du rancissement; aussi est-il prudent de préserver avec soin non seulement du contact de l'air mais aussi de toute humidité toutes les huiles tant alimentaires que médicamenteuses, comme l'huile d'amandes, par exemple.

Il est des corps gras qui s'altèrent moins rapidement que les autres, ainsi l'huile d'olive qui rancit assez difficilement, ainsi surtout le beurre de cacao qui, quand il est pur de tout mélange avec des corps gras de provenance animale (graisse de mouton, de veau), peut subir pendant 15 à 16 ans l'action altérante de l'air, sans rancir, sans s'altérer. C'est d'ailleurs un fait reconnu & certain que c'est surtout à la présence de matières étrangères, albuminoïdes & autres, qu'il faut attribuer la prompte altérabilité de certaines huiles, et on peut établir en principe que plus une huile sera pure, mieux elle se conservera, moins elle rancira vite. Prenons pour exemple l'huile d'olive, tandis que l'huile dite vierge, qui est préparée avec beaucoup de soins et qui est dans un grand état de pureté, se conserve très longtemps, les qualités inférieures, huile d'enfer & huile tournante, s'altèrent très-

très-rapidement et renferment de notables proportions d'acide oléique; c'est ce qu'on recherche d'ailleurs puisque ces qualités inférieures ne servent pas à la Consommation, mais sont utilisées comme mordants pour l'application du Rouge d'Andrinople, par exemple; pour préparer cette huile tournante, on met les olives hâchées en tas, le contact prolongé de l'air ne tarde pas à déterminer une oxydation des matières muqueuses & Colorantes, oxydation qui finit par se communiquer au Corps gras lui-même. Cette oxydation des Corps gras, si la surface absorbante mise en Contact avec l'air est considérable, peut se faire avec une rapidité telle que, la quantité de chaleur développée peut déterminer l'inflammation du Corps gras; ainsi il n'est pas rare de voir de vieux chiffons imprégnés d'huile ou d'autres corps gras prendre feu subitement. Certains corps riches en oxygène et pouvant l'abandonner facilement, comme la rouille par exemple, peuvent faciliter & favoriser le rancissement des Corps gras et par suite leur altération.

Pour reconnaître une huile nonsiccative d'avec une huile siccative, on peut se servir avec avantage du réactif Poutet qu'il faut préparer à nouveau chaque fois qu'on veut s'en servir et qui s'obtient en dissolvant à froid 6g. de Hg dans 7g½ de AzO^6; il se forme ainsi un mélange de nitrates mercureux & mercurique peu de l'hypoazotide qui reste en majeure partie à l'Etat de dissolution et qui est la véritable partie active de ce Réactif. Quand on fait agir un poids donné de ce réactif sur un poids donné d'huile siccative, on n'observe rien de particulier elle tout reste liquide; si au contraire on le fait agir sur un même poids d'huile non siccative, on observe au bout de 4 à 5 h: en hiver, au bout de 8 à 10 h: en été une solidification plus ou moins complète du mélange suivant la nature de l'huile; c'est avec l'huile d'olive que la consistance devient la plus ferme; avec l'huile de pavot la solidification ne s'opère pas si rapidement, c'est que dans ces cas, l'oléine des huiles nonsiccatives a été transformée sous l'influence de AzO^4 en élaïdine corps gras solide qui de plus s'est partiellement modifié sous l'influence du sel de mercure et a donné une certaine proportion d'élaïdate de mercure auquel est due pour une bonne part la consistance si ferme du mélange d'huile d'olives. M. Boudet emploie pour produire cette solidification un mélange d'acide AzO^6 et d'hypoazotide, mais ce réactif est d'une préparation bien moins facile que le réactif Poutet.

<u>De l'huile d'Olives</u>. Les huiles nonsiccatives sont les huiles d'olive de laurier, de pavot, de colza, de ricin, de navette, d'amande, de faîne, de noisette, de coco.

Une bonne qualité d'huile d'olives se reconnaît à sa viscosité, à sa saveur agréable; elle doit se figer entre +6° et 7° (la plupart des autres huiles se figent déjà entre 8° et 10°); en l'agitant dans un flacon, on détermine la formation de bulles qui à peine arrivées à la surface, disparaissent; l'huile de pavot au contraire donne des bulles persistantes au

moins pendant un certain temps; 0.1 d'h: de Pavot Communique 51
à l'huile de Olive cette propriété de former le chapelet)

L'huile d'Olives subit depuis ces derniers temps de nombreuses falsifications, surtout depuis qu'il s'importe en France des proportions si Considérables d'huile de sésame & autres huiles exotiques; d'un autre côté il nous vient de la Grèce, de la Sicile, de l'Italie, de l'Espagne, des huiles d'olive preparées avec peu de soin, ayant subi déjà une altération assez prononcée; il n'est donc pas inutile de savoir reconnaître si l'on a affaire à une huile de bonne ou de mauvaise qualité, falsifiée ou non falsifiée.

Nous avons déjà vu Comment la preuve du chapelet peut servir assez sûrement à reconnaître la présence de l'huile de pavots dans celle d'olives, falsification qui est toujours la plus ordinaire.

On peut aussi refroidir l'huile suspecte dans de la glace pilée: l'huile d'olives pure s'y fige Complètement; si elle est mélangée d'huile de pavots, elle reste en partie liquide; elle ne se fige pas du tout si elle en contient 1/3.

Nous avons vu plus haut en parlant du Réactif Poutet que l'huile d'olives donne avec ce réactif le mélange le plus Consistant; à cet effet on prend 5 gr. du réactif & 60 gr. d'huile que l'on met ensemble dans une fiole; on agite fortement de 10 minutes en 10 minutes pendant 2 heures, puis on laisse en repos. Le lendemain toute la masse est solidifiée si l'huile était pure; 1/10 d'huile de pavots lui donne une Consistance d'huile d'olives figée; au-delà de cette proportion une portion d'huile liquide surnage le mélange, et cette portion sera d'autant plus Considérable que l'huile d'olives contenait plus d'huile étrangère.

La densité est aussi une bonne indication; l'élaïomètre de Gobley n'est autre chose qu'un véritable aréomètre qui indique 0° dans une huile de pavots pure (D = 0.9288) et 50° dans une huile d'olives pure (D = 0.9173), l'espace entre ces 2 points extrêmes étant divisé en 50 parties égales. Les indications de cet instrument (si toutefois on a soin d'opérer à + 12°5) présentent assez de garantie et serviront toujours à reconnaître facilement la présence de l'huile de pavots dans une huile d'olives. L'oléomètre de Lefevre est non plus un aréomètre, mais tout bonnement un densimètre qui pourra remplir le même but. On peut aussi, et cela surtout pour reconnaître la présence de l'huile de sésame, utiliser les Colorations diverses que donnent les différentes huiles avec un mélange à poids égaux d'acides SHO^4 & NHO^6; si on mélange 10 gr. de ce liquide acide et d'huile d'olives également 10 gr, le mélange prend & Conserve une teinte jaune [illegible] l'huile de sésame dans les mêmes Conditions donne une Coloration verte assez foncée; 1/10 d'huile de sésame Communique à l'huile d'olives la propriété de donner dans ces Conditions, une Coloration verte très sensible; seulement il faut avoir soin de prendre cette teinte au passage et ne pas vouloir juger après une 1/2 heure de Contact par exemple, car cette Couleur verte est assez fugace et ne tarde pas à virer au brun sale. Notons en passant que l'huile d'amandes donne avec le même réactif une teinte rosée d'abord, puis une Couleur fleur de pêcher.

On a enfin beaucoup vanté pour reconnaître la présence de l'huile de pavots dans l'huile d'olives, un petit appareil spécial ou Diagomètre de Rousseau, dont voici la description; La pièce principale en est une pile électrique sèche, formée de disques métalliques très-minces, Cu & Zn, alternés

avec des disques de papier; ces piles ont une très faible tension, mais la conservent très-longtemps; dans le diagomètre cette pile agit sur une aiguille faiblement aimantée, libre sur son pivot, et placée sous une cloche, en regard d'un cercle gradué dont le 0° répond au plan du méridien magnétique. Lorsque l'aiguille est en repos et à l'abri de toute excitation étrangère, elle marque donc 0°. Maintenant si l'on soumet cette aiguille à l'influence de la pile sèche, au moyen d'un disque de cuivre qui la touche à 0° et qui communique avec la pile, on conçoit que l'aiguille & le disque se trouvant chargés d'une même électricité, l'aiguille qui est mobile s'éloignera du disque d'une quantité proportionnelle à la force qui agit sur elle, et si on interpose entre le disque & la pile un corps peu conducteur, on obtiendra une déviation de l'aiguille d'autant moindre que le corps laisse moins facilement passer le fluide électrique. Or l'auteur de cet instrument a reconnu que l'huile d'olives conduit l'électricité 675 fois moins bien que les autres huiles végétales, et qu'il suffit d'ajouter 2 gttes d'huile de faîne ou d'œillette à 10 gr. d'huile d'olives pour quadrupler son pouvoir conducteur. Cet instrument, en apparence si sensible n'est pas sans inconvénients; et d'abord il ne fonctionne régulièrement qu'autant que la couche d'huile à traverser par le courant aura toujours & même profondeur & même diamètre; qu'autant aussi qu'on tienne compte de la quantité d'oléine contenue dans l'huile d'olives, car on sait parfaitement que, si le pouvoir conducteur de la margarine pour l'électricité est nul, il n'en est pas de même de l'oléine; une huile d'olives pure, mais qui naturellement renfermerait plus d'oléine qu'à l'ordinaire, qui par suite donnerait au diagomètre une déviation assez considérable pourrait donc fort bien quoiqu'à tort être considérée comme un mélange; d'un autre côté il est démontré qu'une huile d'olives même impure ou falsifiée pourrait ne donner qu'une très faible déviation & par suite paraître pure, pourvu qu'elle soit tout à fait exempte d'humidité. — Les indications du diagomètre ne peuvent donc pas toujours être rigoureusement exactes, à cause de la grande diversité que présente la constitution des huiles.

<u>De l'Huile de Ricin</u> Cette huile si elle est pure, doit être complètement soluble à froid dans son volume d'alcool anhydre; aussi est-il facile de reconnaître si une huile de ricin a été ou non additionnée d'huiles d'olives ou de pavots et de proportions minimes d'huile de croton; les premières en effet se reconnaissent à leur insolubilité dans l'alcool; quant à l'huile de croton son odeur & sa saveur âcre ne permettent guère de la celer.

A propos d'huile soluble dans l'alcool, il faut ajouter à ce que nous avons dit de l'huile d'olives que cette dernière peut devenir soluble dans l'alcool si elle renferme de certaines proportions d'acide oléique; la solubilité d'une huile d'olives dans l'alcool peut donc être considérée comme une preuve de rancidité déjà avancée; il est des cas, par exemple quand on se propose d'employer des huiles inférieures comme mordant, il est des cas où l'on peut avoir à rechercher si une huile d'olives présente réellement

une proportion d'acide oléique assez forte pour le but qu'on se propose ; outre sa solubilité relative dans l'alcool une huile d'olives fortement acide présente encore le caractère que voici : quand on mélange cette huile avec une solution étendue de $NaHO^2$ (ne renfermant que 1½ à 2% d'alcali) on observe que la partie aqueuse au lieu de redevenir claire devient plus ou moins laiteuse. Une huile complètement pure, n'ayant pas subi encore trace d'oxydation par le contact de l'air, donne dans les mêmes conditions une solution aqueuse parfaitement claire.
Les huiles siccatives, c. à d. qui ont la propriété de s'épaissir à l'air sont les huiles de lin, de noix, de pavot, de Croton, de Tournesol, &c.
Elles n'ont pas la propriété de se solidifier par le réactif Poutet.
Les Huiles volatiles sont des produits immédiats qui tantôt préexistent dans les végétaux, tantôt ne se forment que par action de certains agents chimiques sur des principes immédiats neutres qui y préexistent ; les 1ères s'obtiennent par distillation avec de l'eau, qq fois même par simple expression.
Cependant il en est de tellement fugaces ou plutôt de tellement altérables qu'il est impossible de les obtenir par distillation, il faut dans ce cas employer certains dissolvants pour les extraire des plantes ou parties de plantes ; c'est au moyen de l'alcool, plus souvent des huiles fixes & autres corps gras qu'on obtient les essences de tubéreuse, de jasmin, de violette, de robinia, de lis, &c, - mais alors ce ne sont plus des essences, mais des dissolutions plus ou moins étendues de ces principes volatils. Comme exemples d'essences ne préexistant pas toutes formées dans le règne végétal, nous citerons l'essence d'amandes amères, qui n'est qu'un des produits résultant du dédoublement d'un corps neutre l'Amygdaline, sous l'influence d'un principe albuminoïde, véritable ferment, la Synaptase ou Emulsine & en présence de l'eau ; cette démolition de l'amygdaline ne se fait bien qu'à une température qui peut varier entre 15° & 25°, et est impossible à l'ébullition ; l'essence de moutarde qui est également le produit ou l'un des produits de la fermentation que subit un sel particulier contenu dans la moutarde, le myronate de potasse sous l'influence d'un ferment azoté, la ~~myrosine~~, & en présence de l'eau. — Qq fois l'huile essentielle ne se trouve que dans certains organes seulement du végétal, d'autres fois on en trouve dans toutes les parties de la plante (c'est le cas de la plupart des Aurantiacées qui renferment des huiles essentielles dans le fruit, dans la fleur, dans la feuille & jusque dans l'écorce).
Les Huiles volatiles ne se saponifient pas comme les huiles fixes ; elles sont d'ailleurs souvent un mélange de divers principes volatils et leur constitution est si diverse qu'il est très difficile, sinon impossible de les classer par catégories. Leur densité est variable. Cependant la plupart sont moins denses que l'eau, comme les essences de rose, d'oranger, &c ; qq unes sont plus pesantes que l'eau, (ainsi l'huile d'amandes amères, celle de Canelle. Elles sont le plus souvent faiblement solubles dans l'eau, solubles en toute proportion dans les huiles fixes, l'alcool & l'éther ; elles s'altèrent par

le contact prolongé de l'O de l'air et s'y résinifient facilement en absorbant de l'O, s'oxydant par conséquent.
La composition élémentaire des huiles essentielles est également très variable; ce sont tantôt des simples hydrocarbures, tantôt des hydrocarbures oxygénés (ceux-là sont plus solubles dans l'alcool que les hydrocarbures simples), tantôt enfin, outre le C, l'H et l'O elles renferment de l'az ou du soufre. Il est des huiles volatiles qui se figent complètement par abaissement de température; on les appelle Stéaroptènes; d'autres restent toujours liquides à quelque froid qu'on les soumette, ce sont les Elaioptènes; il y en a qui ne se figent qu'imparfaitement et sont par suite des dissolutions de principes volatils cristallisables dans d'autres qui ne le sont pas.
Il est démontré que les huiles essentielles par elles-mêmes sont inodores, et qu'elles ne prennent d'odeur qu'en tant qu'on leur donne le contact de l'air; si on les met à l'abri de l'air, si par exemple on les distille dans une atmosphère d'H ou d'az, le produit de la distillation ne présente aucune trace d'odeur; mais il suffit de lui rendre le contact de l'air pour que l'odeur reparaisse.
Pour les huiles qui ne sont pas naturellement oxygénées, il peut être souvent nécessaire de reconnaître si cette huile s'est déjà altérée, oxydée ou non au contact de l'air, autrement dit si elle renferme de l'O ou non; on y arrive en se servant d'un papier uniformément recouvert de PbS, y faisant tomber une goutte de l'essence à essayer et chauffant ensuite le papier avec précaution à l'endroit où se trouve l'essence; si l'essence est naturellement oxygénée (ess: de térébenthine, de Citron), ou si étant simplement hydrocarbonée, elle s'est déjà partiellement résinifiée à l'air, le papier de noir qu'il était blanchira à tous les points de sa surface qui auront été en contact avec l'essence, le PbS du papier s'étant transformé en $PbO.SO^3$ sous l'influence de l'O contenu dans l'essence.

VIIIe Leçon (18 Décembre). Les huiles essentielles sont souvent constituées par des mélanges de plusieurs huiles différentes bouillant à des températures différentes, et que l'on peut qqfois séparer, par une rectification bien conduite par exemple.
Quand une huile essentielle est exposée à l'action oxydante de l'air, cette action de l'O se reporte toujours d'abord sur une partie de l'H de l'essence, H qui est brûlé et transformé en eau; c'est donc parce que l'essence est devenue plus riche en C, qu'elle s'est résinifiée. Quand on soumet une essence à l'action du Cl, ou du Br, il se passe quelque chose d'analogue; il y a départ d'H et par suite résinification de l'huile essentielle.
Les huiles essentielles étant le plus souvent d'un prix assez élevé, on comprend que les falsifications de ces substances ne soient pas rares. La falsification la plus commune consiste à mélanger une huile essentielle d'un grand prix avec des essences de qualités inférieures; ainsi l'essence de Néroli est falsifiée qqfois avec de l'essence de petits grains, retirée par distillation du calice, de la fleur non entièrement éclose, ou même du fruit arrivé à un certain

degré de développement ; il n'est pas rare de trouver des essences de Néroli mélangées d'un volume égal aussi d'essence de petit grains pour reconnaître cette falsification on peut partir des volatilités différentes de ces 2 huiles essentielles & de leurs odeurs propres ; à cet effet on laisse tomber qques gouttes de l'huile suspecte sur du papier joseph qu'on agite vivement ; l'essence la plus fine se volatilise d'abord, et une fois le véritable Néroli volatilisé, il est facile de reconnaître la nature du résidu à son odeur moins suave. On peut aussi profiter de la coloration que donne le néroli vrai avec l'acide nitrique du commerce ; mais cette réaction de coloration ne permet guère de reconnaître les falsifications, car il n'est guère possible de juger par l'intensité de la coloration produite de la quantité de néroli vrai renfermé dans une huile de néroli falsifiée. Un procédé plus sûr consiste à faire macérer l'essence suspecte avec de l'eau qui, au bout d'un certain temps, présentera une saveur amère bien évidente pour peu que l'essence essayée contienne de l'huile de petits grains ; une huile de néroli pure ne communique à l'eau aucune trace de saveur amère.

Certaines essences sont aussi falsifiées avec des produits découverts par la Chimie et qui les imitent jusqu'à un certain degré. ainsi l'essence d'amandes amères peut être mélangée avec de l'essence de mirbane ou nitrobenzine. Pour reconnaître cette fraude on prend 1 gr. de l'essence suspecte que l'on dissout dans 8 gr. de solution alcoolique au 1/8 de KHO^2 ou de $NaHO^2$; on évapore le tout au 1/3 ; si l'essence essayée était de l'essence d'amandes amères pure, le résidu de l'évaporation sera un liquide coloré en jaune ou en jaune brunâtre mais limpide (car l'essence d'amandes amères est constituée en majeure partie par de l'hydrure de benzoïle qui s'oxyde dans les conditions & sous l'influence des bases & se transforme en benzoate alcalin entièrement soluble) ; si au contraire elle renfermait de la nitrobenzine, celle-ci dans les mêmes conditions se transformera en une résine particulière brunâtre insoluble dans l'eau, nageant au sein d'un liquide limpide & plus ou moins incolore ; cette substance résineuse, cristallisable dans l'alcool est l'azoxybenzine de Zinin.

Une autre essence souvent falsifiée, c'est l'essence de moutarde ; une essence de moutarde pure mélangée avec 15 à 20 fois son volume de SHO^4 concentré donne un liquide à peine jaunâtre ; pour peu qu'elle soit fraudée avec une autre huile essentielle quelconque, elle donne dans ces conditions une coloration rouge brun d'autant plus foncée que la proportion d'essences étrangères est plus forte. Depuis ces derniers temps on falsifie souvent l'essence de moutarde avec de l'huile de pétrole ; si le pétrole employé à la sophistication est du pétrole brut non rectifié, la présence peut également en être reconnue par la réaction ci-dessus ; mais un pétrole rectifié ne peut plus être décelé par SHO^4 concentré car un pétrole rectifié, mélangé avec 5 à 6 fois son volume de SHO^4 donne tout comme l'essence de moutarde pure elle-même, une solution à peine colorée en jaune.

Certaines huiles volatiles solides à la température ordinaire

ou au moins à une température peu élevée comme l'essence d'anis qui est solide au dessous de 20°, comme encore l'essence de roses, peuvent être falsifiées avec une solution alcoolique de blanc de baleine ou encore de certains savons ; ainsi les savons obtenus par saponification de la stéarine peuvent solidifier 30 fois leur poids d'alcool ; il en faut donc très peu pour donner avec un poids donné d'alcool un mélange présentant une certaine analogie avec l'essence d'anis par exemple, mais dans lequel la présence d'un savon soluble dans l'eau est des plus faciles à reconnaître.

Une falsification également grossière consiste à mélanger les huiles volatiles avec des huiles grasses & fixes ; il suffit en effet pour les reconnaître de soumettre l'essence suspecte à une simple évaporation, dans ce but on verse une goutte de l'essence à essayer sur du papier - joseph et on chauffe ; si l'essence est pure, elle devra se volatiliser sans résidu ; si au contraire elle est mélangée d'huile grasse, on observera après volatilisation de l'essence une tache huileuse persistante ; le résidu pourra aussi être dû à de la résine tenue en dissolution dans l'essence et provenant de son oxydation partielle, mais dans ce cas la tache au lieu d'être huileuse, sera solide & cassante. Pour reconnaître la présence d'un corps gras fixe dans une huile essentielle ; on peut aussi (et ce procédé est toujours plus sûr), soumettre l'huile suspecte à la saponification, on peut essayer de la saponifier par un alcali caustique, & rechercher dans le résultat de cette prétendue saponification les produits ordinaires de la saponification des corps gras.

Enfin la fraude la plus ordinaire consiste à étendre les huiles essentielles de volumes variables d'alcool, substance volatile comme l'essence elle-même, mais dont la présence pourra être constatée par différents procédés. Et d'abord si l'essence falsifiée est plus dense que l'eau, il est évident qu'en la mélangeant d'alcool, on en diminuera la densité ; une diminution dans la densité sera donc dans ce cas une preuve de la présence de l'alcool.

Mais si l'essence est plus légère que l'eau, la densité ne sera plus un caractère suffisant, il faut alors recourir à d'autres moyens : 1°) on verse un volume déterminé dans un tube gradué et on y ajoute un volume également déterminé d'eau distillée, on agite le tout ensemble ; l'eau ne dissoudra que de faibles proportions (variables d'ailleurs) d'huile essentielle & dissoudra au contraire la totalité de l'alcool ; la partie insoluble dans l'eau sera donc égale au volume primitif d'essence employé moins l'alcool y contenu ; mais comme l'insolubilité de ces huiles essentielles dans l'eau est loin d'être absolue, la diminution de volume ne pourra pas être mise tout entière sur le compte de l'alcool, (puisque de trouver des falsifications là où il n'y en a pas) ; aussi est-il plus avantageux d'employer pour cet essai de l'eau salée, tenant en dissolution 1/5 ou 1/6 de son poids de NaCl, eau qui ne dissout que des proportions fort minimes

d'huile essentielle, aussi dans ce cas la diminution de volume, quel'on observera pour l'huile essentielle, pourra être considérée comme due tout entière à l'alcool qui se trouvait mélangé à l'essence essayée; 2°/ Une autre expérience pourra faire connaître la présence ou l'absence de l'alcool dans une huile essentielle: si nous mettons au fond d'un tube qques morceaux de CaCl simplement desséché et récemment calciné, si ensuite nous versons par dessus un volume suffisant d'huile essentielle, et que nous maintenons le tube plongé dans l'eau chaude, il arrivera ou bien que le CaCl conservera son état primitif (ce qui sera une preuve de la pureté de l'huile essentielle), ou bien que les arêtes du sel s'émoussant, cette substance finisse par prendre un état pâteux; ce ramollissement du CaCl pourra être considéré comme une preuve concluante de la présence de l'alcool dans l'essence essayée, le CaCl étant complètement insoluble dans les huiles volatiles pures, et au contraire partiellement soluble dans l'alcool. 3°. On peut encore reconnaître la présence de l'alcool dans une huile essentielle d'une manière plus évidente en se basant sur la propriété que possède l'alcool de se transformer rapidement en acide acétique en présence de certains corps poreux, comme le noir de platine par exemple. Si l'on verse sur une assiette de porcelaine 15 gr. par exemple de l'huile essentielle à examiner, que l'on établisse ensuite au-dessus de cette assiette un verre de montre ou une soucoupe renfermant du noir de platine fraîchement préparé, et par dessus ce verre de montre un papier de tournesol bleu, si on couvre ensuite le tout d'une cloche ou d'un entonnoir d'une capacité suffisante, on verra, au bout d'un temps que l'on ne peut pas fixer, le papier bleu prendre une teinte rouge sous l'influence des vapeurs d'acide acétique qui se sont formées au sein du noir de platine, par suite du contact des vapeurs d'alcool avec les quantités considérables d'O qu'avait condensées ce corps poreux par excellence. Mais cette réaction que nous fournit le papier bleu de tournesol est-elle bien due à de l'acide acétique & est-elle bien une preuve de la présence de l'alcool dans l'essence en question? Pour prouver que l'acide contenu dans le noir de platine est bien de l'acide acétique, on épuise le noir de platine par de l'eau distillée, on filtre et on neutralise exactement la solution acide par du KHO^2 en ayant soin de ne pas ajouter un excès d'alcali; puis on traite cette solution de sel de potasse à acide inconnu par un sel ferrique; si le sel de potasse est bien un acétate, la solution prendra dans ce cas une coloration rouge et elle sera d'autant plus intense que la solution renfermera une proportion plus forte d'acide acétique. 4°. On peut encore, pour reconnaître la présence de l'alcool dans une huile essentielle traiter cette essence à chaud par de l'acide nitrique concentré; si l'essence renferme de l'alcool, on observera d'abord une coloration verte, puis un dégagement d'Ether nitreux reconnaissable à son odeur de pomme de reinette. Le 3°, procédé ci-dessus indiqué permet de reconnaître jusqu'à 2 ou 3% d'alcool dans une huile essentielle fraudée.

Il peut arriver que les essences, pour peu qu'elles soient renfermées dans des flacons mal bouchés, se résinifient & s'épaississent en vieillissant; voici un procédé qui permet de leur rendre presque complètement leur fluidité et leur odeur premières; il consiste à faire un mélange de noir animal & de Borax quel'on délaie ensuite dans de l'Eau de manière à obtenir une pâte tant soit peu liquide; on ajoute ensuite l'essence que l'on veut reliquéfier, on triture le tout dans un mortier, et on met à reposer qques jours dans un flacon; puis on décante la partie liquide & on la rectifie; on obtient de cette façon une essence de nouveau fort fluide & présentant à peu de choses près l'odeur agréable & pure de l'huile fraîchement distillée; on ne sait pas trop comment ce mélange de charbon & de borax agit dans ce cas, & comment s'opère la séparation de la résine.

Nous avons prononcé plus haut le nom d'Huile de Pétrole; les nombreux accidents que ce produit si inflammable a déjà occasionné valent bien la peine que nous nous en occupions un moment. Il résulte des analyses de M. Pelouze que l'huile de pétrole brute est un produit des plus complexes, renfermant au moins une douzaine de principes différents qu'il est parvenu à isoler par des Rectifications ménagées, principes dont les points d'ébullition sont variables; ainsi il y en a qui entrent déjà en ébullition aux environs de 0°; on comprend donc que, dans l'intérêt de la sécurité publique, ces produits bruts, qui, déjà à la température ordinaire, émettent des vapeurs inflammables par le contact d'un corps allumé, soient soumis à une rectification soignée, dans le but de séparer complètement ces principes si volatils & de ne réserver pour l'usage qu'un produit privé au moins de tout principe volatil au dessous de 40°. Il est donc évident qu'il ne faut jamais admettre, pour l'éclairage, de pétrole émettant entre 40° ou 45,° des vapeurs dont la tension soit assez considérable pour qu'elles puissent s'enflammer par le contact d'un corps allumé; de plus il faudra toujours laisser au moins un espace de 0.06 m entre la surface de l'huile & la mèche, n'employer jamais qu'une lampe en verre pour pouvoir à chaque instant constater ce qui se passe en son intérieur; enfin la prudence conseille de ne jamais remplir la lampe dans le voisinage d'une source de lumière quelconque, par conséquent de ne jamais non plus remplir la lampe, pendant qu'elle est allumée, à moins de descendre la mèche autant que possible. En cas d'ignition, par une cause ou par une autre, d'une masse plus ou moins considérable de pétrole, il ne faudra jamais essayer de l'éteindre en y versant de l'eau qui ne contribuerait pour ainsi dire qu'à activer la combustion; on y arrivera bien plus sûrement en étouffant la flamme à l'aide de sable ou de cendres.

Parmi les produits immédiats salins à base inorganique & à acide organique, nous avons à mentionner le Tartre. Le tartre brut est un produit naturel qui se dépose des vins par suite de la fermentation alcoolique ; comme il est en effet assez soluble dans l'Eau, il se maintient en dissolution dans le vin jusqu'à ce que une quantité suffisante de sucre ayant subi la fermentation alcoolique, le vin soit suffisamment chargé d'alcool pour ne plus pouvoir le maintenir en dissolution ; à ce moment le tartre se dépose, cristallisé.

Ce dépôt, que les anciens considéraient comme un acide et appelaient tartarum, est constitué par du bitartrate de potasse rendu impur par des matières colorantes entraînées en plus ou moins grande quantité, et mélangé à des proportions excessivement variables de Tartrate de chaux. On rencontre dans certaines contrées des tartres bruts qui renferment jusqu'à 38 ou même jusqu'à 45 % de tartrate de chaux. Quelquefois on utilise aussi les marcs des raisins ainsi que la lie pour en retirer par ébullition & évaporation un produit analogue au tartre mais encore plus pauvre en véritable bitartrate de potasse.

Pour purifier le tartre brut, on en fait une dissolution aqueuse assez concentrée qu'on fait bouillir en présence de charbon et de terre argileuse blanche & exempte de fer ; on jette sur toile ; si le liquide clair ainsi obtenu est soumis à un refroidissement lent, on obtient des cristaux très volumineux de bitartrate de potasse ; si au contraire le refroidissement a lieu rapidement, ou si la solution étant très concentrée, on l'agite pendant le refroidissement, on obtient des cristaux peu considérables, presque pulvérulents & constituant la véritable Crème de tartre.

Composition des Tartres bruts, leur contenance en Tartre pur & en Tartrate de chaux

	$(KO.HO.\overline{T}^2)$	$(CaO.\overline{T})$
Tartre blanc d'Alsace	77.8 – 85.7	4.6 – 9.9
" " de Suisse	73.1 – 85.0	7.7 – 18.0
" " de Hongrie	67.3	9.2
" " du Chili	85.6	5.8
" " de Sicile	52.6	18.8
" " de Lausanne	78.5	4.5
" " de Heilbronn	70.5	20.5
" " de Stuttgard	70.5	22.5
Cristaux de lie de Marseille	22.5	39.5
Tartre rouge d'Espagne	44.2	45.2
" " de Bourgogne	32.1	46.2
" " d'Oporto	83.3	4.7
" " de Livourne	45.4	11.8
" " "	54.6	16.0
" " de Bordeaux	71.5	6.7
" " de Bourgogne	41.5	32.2
" de Tyrol	50.7	28.8
" de Vienne	73.3	7.5

Les cristaux qu'on obtient ainsi ne constituent pas encore du bitartrate de potasse pur ; ils contiennent toujours encore un peu de tartrate de chaux, plus des matières étrangères, comme par exemple, des métaux (Cu, Fe) provenant des vases dans lesquels

s'est opérée la purification ; pour l'amener à un état de pureté complet, on le traite de la façon suivante : 10 p: de crème de tartre sont mises en dissolution dans 10 p: d'eau distillée additionnée de 1 p: d'acide HCl ; on fait bouillir, HCl reportera de préférence son action sur le tartrate de chaux & les tartrates métalliques, en formant des chlorures très solubles & mettant en liberté de l'acide tartrique ; on ajoute ensuite un peu de potasse caustique pure pour saturer ce peu d'acide tartrique libre et le faire passer à l'état de bitartrate de potasse ; on filtre bouillant & par évaporation on obtient des cristaux de bitartrate de potasse pur.

La crème de tartre pure est complètement soluble dans les dissolutions de CO^2KO ou de CO^2NaO ; il se forme en effet dans ces conditions du tartrate neutre de potasse ou bien un tartrate double de soude & de potasse tous deux plus solubles que la crème de tartre ; si elle renferme du tartrate de chaux, il y aura dans ce cas un ppté plus ou moins abondant de CO^2CaO ; enfin le sable, le gravier & autres impuretés du tartre resteraient également insolubles dans les solutions alcalines.

IXe Leçon (19 Décembre).

Parmi les produits végétaux obtenus soit par expression soit par incision, nous avons encore à traiter l'indigo & l'opium.

De l'Indigo. Pendant assez longtemps l'indigo était considéré comme une substance vénéneuse ; sous Louis XIV encore il était défendu de prescrire de l'indigo ; aujourd'hui on le donne à l'intérieur à doses variables. c'est donc une substance que le pharmacien doit avoir dans son officine à l'état de pureté.

Diverses espèces d'Indigofera sont cultivées tant dans les Indes Orientales que sur la Côte de Coromandel dans le but d'en extraire la matière colorante bleue, l'indigo. les procédés employés pour cette extraction ne sont pas identiquement les mêmes partout ; c'est qu'en effet les Indigofera de Coromandel renferment des quantités considérables de principes muqueux & mucilagineux qui nécessitent des modifications dans le mode opératoire ordinaire.

Aux Indes Orientales, on introduit la plante hâchée dans des cuves ou des fosses murées longues de 5 à 6m, profondes de 1m, et larges de 1 à 2 mètres ; on remplit ensuite la cuve ou la fosse avec de l'eau en maintenant les feuilles d'indigofera constamment plongées sous l'eau au moyen de forts bambous ou de planches établies transversalement sur la cuve ; à la température qui règne constamment dans ces contrées, une fermentation ne tarde pas à se manifester avec dégagement de CO^2 ; quand ce dégagement a cessé, on transvase le liquide dans d'autres cuves, et on ajoute de certaines doses de chaux éteinte qui ont pour but de déterminer la fixation de certaines substances particulières, comme la résine, la matière colorante brune, du gluten, des principes mucilagineux,

toutes substances qui forment avec la chaux des combinaisons insolubles ; on obtient ainsi (& nous n'entrerons pas dans de plus amples détails sur cette préparation) un produit bleu plus ou moins pur et qui constitue l'indigo du Commerce ; Ce produit commercial renferme toujours une proportion plus ou moins forte de matières étrangères, terreuses ou salines, proportion qui varie suivant le mode opératoire, suivant aussi la nature de l'eau ou de la chaux employées. L'indigo du Commerce renferme donc par le fait même de sa fabrication, & sans qu'il y ait eu pour cela intention frauduleuse du brun d'indigo, des résines, du gluten, des substances terreuses & salines.

Mais il peut renfermer aussi des substances étrangères ajoutées frauduleusement : ainsi, dans les années où les indigofera réussissent mal, il se peut que des producteurs peu consciencieux pour augmenter le rendement & profiter de la hausse, additionnent l'indigo de matières colorantes minérales comme le Bleu de Prusse &c ; ou de matières minérales incolores, ou encore de matières organiques comme l'amidon, la fécule qui peuvent être mélangées à l'indigo telles quelles ou après avoir été préalablement colorées soit par la teinture d'Iode soit par une décoction de Campêche ; qq fois aussi ce sont des matières résineuses qui servent à falsifier l'indigo. Quant aux falsifications par le Bleu de Prusse, elles étaient surtout pratiquées sur une grande échelle dans un temps où l'importation des indigos étant prohibée, cette substance atteignait des prix fabuleux, je veux dire pendant le Blocus Continental ; et d'ailleurs, depuis qu'on est parvenu à donner au Bleu de Prusse l'aspect et le reflet métallique & cuivré du véritable indigo, il n'est pas rare de trouver dans le Commerce des indigos mélangés de Bleu de Berlin.

Quand on a à examiner un Indigo, il faut tout d'abord s'assurer de la proportion de sels inorganiques qu'il renferme ; c'est à dire qu'il faut incinérer dans une Capsule de platine tarée un poids déterminé d'indigo à examiner ; il pourra fournir 7 à 8% de Cendres ; s'il en contient plus, on pourra le considérer comme renfermant des matières minérales ajoutées frauduleusement.

Les matières résineuses se reconnaissent en traitant l'indigo par de l'alcool qui dissoudra les résines et se troublera ensuite par addition d'Eau.

Pour reconnaître & doser les matières amylacées que pourrait renfermer un indigo (nous supposons que ces matières soient mélangées telles quelles et sans coloration préalable), la teinture d'iode ne pourra évidemment pas nous fournir des indications précises ; il faudra donc recourir à un autre moyen qui consiste à soumettre l'indigo suspect à l'action de SHO^4 étendu & à une température de 70°, de manière à

transformer les matières amylacées en sucre, puis à soumettre à la fermentation le sucre ainsi produit en ayant soin de recueillir l'acide CO^2 produit par cette fermentation dans une solution qui permette de le fixer à l'état de Carbonate insoluble ; on fera arriver de préférence les produits de cette fermentation dans une solution de BaCl additionnée d'Ammoniaque pure de Carbonate ; dans ces conditions il y aura donc formation de CO^2 amo qui se ppte ensuite à l'Etat de $BaO. CO^2$; la fermentation terminée & le dégagement de gaz ayant cessé, on chauffe le liquide renfermant le $CO^2 BaO$ en suspension de manière à rendre ce dernier complètement insoluble ($CO^2 BaO$ étant beaucoup moins soluble à chaud qu'à froid), puis on jette sur un filtre taré, on lave à l'eau distillée bouillante, et on pèse le tout après dessiccation. du poids de $BaO. CO^2$ on déduit par une proportion le poids de sucre que renfermait le liquide à fermenter et par suite le poids de fécule contenu dans l'indigo.

Nous ferons remarquer à cette occasion qu'il est toujours plus avantageux de doser CO^2 à l'Etat de $BaO. CO^2$; car non seulement $BaO. CO^2$ est moins soluble que $CaO. CO^2$, mais encore il donne un ppté peu adhérent & facile à recueillir sur filtre ; le $CaO. CO^2$ au contraire se forme moins par pptation que par cristallisation proprement dite ; le dépôt obtenu en faisant arriver du CO^2 dans une solution de CaCl additionnée d'Ammoniaque est donc un dépôt cristallin qui adhère souvent si fortement aux parois du vase dans lequel se fait la pptation, qu'il est impossible de l'en détacher mécaniquement, et par suite de le réunir complètement sur un filtre.

Mais il peut se faire aussi que la fécule ait été colorée à l'aide du Campêche avant d'avoir été mélangée à l'indigo ; voici comment on s'y prendra pour déceler dans l'indigo la matière colorante du Bois de Campêche : on imprègne un certain poids d'indigo d'une dissolution d'acide oxalique moyennement étendue, en chauffant modérément ; puis, quand on a obtenu ainsi une pâte homogène, on place sur cette pâte du papier brouillard qui se colorera en rouge plus ou moins prononcé, si l'indigo renfermait la matière colorante du Campêche, cette matière colorante ayant été entraînée en dissolution à la faveur de l'acide oxalique ; c'est d'ailleurs le plus souvent le bois de Campêche qui sert à teindre les matières non colorantes avant de les mélanger à l'indigo.

Reste à rechercher si notre indigo contient ou non du Bleu de Prusse, la présence de ce corps sera facile à constater ; il suffira de réduire cet indigo en poudre fine, d'en faire bouillir un poids déterminé avec une quantité suffisante de solution de potasse caustique ; le Bleu de Prusse qui est un Cyanure ferroso-ferrique subira l'influence de la potasse caustique ; il y aura double échange formation de Cyanoferrure de potassium jaune soluble et d'oxyde ferrique brun hydraté, insoluble ; si donc on a

employé une quantité suffisante de $KO.HO$, tout le bleu de Prusse que renfermait notre poids connu d'indigo se trouvera remplacé par de l'hydrate ferrique brun, & la solution filtrée renfermera, en outre d'un excès de KHO? tout le Cy du Bleu de Prusse à l'état de Cyanure jaune KCy^3fe^2; la liqueur filtrée renfermera donc, en cas de présence du Bleu de Prusse, du prussiate de potasse, & présentera donc une coloration jaune; de plus, si nous traitons cette liqueur, préalablement saturée exactement par du HCl, par du sulfate ferrique par exemple, nous aurons de nouveau un ppté de Bleu de Prusse, dont le poids représentera exactement celui du Bleu de Prusse que contenait notre poids connu d'indigo; il est évidemment que si nous négligeons de saturer l'excès de potasse par un acide, le ppté que nous obtiendrons à l'aide du sel ferrique ne sera pas un ppté bleu pur, mais mélangé de brun, notre excès d'alcali ayant aussi de son côté ppté une quantité proportionnelle de $(SO^3)^3, Fe^2O^3$, avec formation d'hydrate ferrique qui est brun.

Jusqu'ici nous nous occupions de déceler les falsifications auxquelles l'indigo peut être sujet; reste à déterminer la proportion d'indigo vrai & pur que renferme notre produit commercial; différents procédés pourront être employés.

Ayant déterminé, par un essai préliminaire, le volume d'une eau chlorée récemment préparée qui est nécessaire pour obtenir la décoloration complète d'un poids connu d'indigo bleu pur ou indigotine, il nous suffira de faire des essais comparatifs sur des poids déterminés d'indigos commerciaux; nous pourrons, pour ces essais, ou bien opérer sur l'indigo en poudre & délayé dans de l'eau, ou bien, ce qui vaut mieux, le dissoudre, en le triturant dans un mortier, dans 8 fois son poids d'acide de Nordhausen ($2SO^3.HO$), ce qui revient à le faire passer à l'état d'acide sulfindigotique soluble dans l'eau; au lieu d'eau chlorée, nous pourrons, pour produire la décoloration, nous servir d'une dissolution de chlorure de chaux qui pourra nous servir tout aussi bien que l'eau chlorée à faire des essais comparatifs.

Ce procédé serait on ne peut plus rigoureux si l'indigo du commerce ne renfermait pas des matières autres que la matière colorante bleue & susceptibles de fixer une proportion variable de Cl; ainsi le gluten, la matière colorante brune, la résine, et autres matières organiques qui accompagnent l'indigotine dans l'indigo absorbent pour leur part une certaine quantité de Cl, de sorte que, en mettant sur le compte de l'indigotine proprement dite tout le Cl qui aura servi ou plutôt qu'il aura fallu pour décolorer complètement un poids donné d'indigo commercial, on arrivera forcément à une proportion d'indigotine qui sera supérieure à la proportion réellement y contenue.

Aussi le procédé (procédé) proposé par Berzélius est-il plus rigoureux, et s'il est plus long, au moins il fournit des résultats exacts; ce procédé est basé sur la transformation de l'indigo bleu en indigo blanc en présence des bases comme la chaux

et sous l'influence de corps réducteurs comme le sulfate ferreux pur, cet indigo blanc étant insoluble dans l'eau par lui-même mais formant avec les alcalis des combinaisons solubles dans l'eau, décomposables par le seul contact de l'air avec reppitation de l'indigo bleu régénéré. Voici comment on procède; on pèse d'une part 5 gs. d'indigo, de l'autre 5 gs. de chaux vive, on délaie dans un flacon d'une contenance de 3 litres les 5 gs. d'indigo dans quantité suffisante d'eau, puis on ajoute la chaux préalablement délitée & délayée également dans Q. S. d'eau, et on étend le tout d'eau de manière à avoir un volume final exact de 3 litres; on expose ce mélange pendant un temps suffisamment long à une température qui pourra varier entre 70° & 90°, dans ces conditions le gluten, la résine, la matière colorante brune formeront avec la chaux des combinaisons insolubles qui se déposeront pour ne plus se redissoudre. Si nous ajoutons ensuite 2 gs. de sulfate ferreux pur etc, bouchant le flacon avec soin, nous agitons le tout vivement, nous ne tarderons pas à voir l'indigo bleu disparaître complètement et entrer en dissolution à l'état de combinaison soluble d'indigo blanc avec la chaux, le sel ferreux passant en partie à l'état de sel ferrique; à ce moment on cesse d'agiter et après un certain temps de repos, destiné à amener la précipitation complète de toutes ces combinaisons calcaires insolubles dont il était question plus haut, on décante le liquide clair et incolore qui surnage, on en prend exactement le 10% par ex: (correspondant par conség: à 0.50 d'indigo brut) et on le laisse dans une grande capsule exposé au contact de l'air; seulement comme cette liqueur contient de la chaux tant à l'état de dissolution réelle qu'à l'état de combinaison soluble avec l'indigo blanc, chaux qui en se carbonatant à l'air pourrait donner enfin de compte un poids d'indigo bleu plus fort qu'il ne l'est réellement, on fait bien de saturer exactement les 300cmc. de liqueur avec de l'acide acétique ou bien de l'HCl étendu avant de l'exposer à l'action de l'air; de cette façon le dépôt qui se formera au bout d'un temps très-court, dans notre capsule, sera uniquement constitué par de l'indigotine pure régénérée par oxydation de l'indigo blanc, et représentera exactement le poids d'indigo bleu réel renfermé dans nos 5 gs. d'indigo commercial; il suffira donc de le recueillir sur un filtre taré, de le laver avec soin, puis de le peser après dessiccation à 100°.

De l'Opium. L'opium est un suc provenant des capsules de pavots sur lesquelles on pratique des incisions horizontales pendant qu'elles sont encore vertes; ce suc s'écoule sous forme de larmes qui s'épaississent à l'air et que l'on réunit ensuite en masses en les agglutinant ensemble; c'est du moins ainsi que l'on obtient les bonnes qualités d'opiums qui nous viennent de l'Anatolie (Karats-hissar, &c.) et en général de toute l'Asie mineure sous le nom d'Opiums de Smyrne;

L'opium présente une Consistance assez molle et renferme ordt, dans l'état dans lequel il nous arrive, 16 à 18% d'Eau & environ 10% de Morphine; si ensuite on le soumet à la dessiccation jusqu'à ce qu'il devienne dur & Cassant, il retient encore 7 à 8% d'Eau & renferme alors 11 à 12% de Morphine; Cela pour les Opiums de Smyrne ordinaires; mais on en rencontre souvent qui Contiennent jusqu'à 17 & même 18% de Morphine, proportion Considérable puisque l'on ne doit employer en pharmacie que des Opiums renfermant à peu près 10 à 11% de Morphine. La forme de ces pains d'Opium de Smyrne est variable; ils sont ordt enveloppés dans des feuilles de pavots & nous arrivent dans des lits de semence de rumex, mais tous ces Caractères accessoires ne sont pas une preuve de leur provenance, encore moins de leur Qualité, & quelque rassurants que soient les Caractères extérieurs d'un opium, quand même la saveur en serait âcre & amère à un haut degré, le pharmacien ne doit jamais l'employer avant d'avoir déterminé par un dosage exact la quantité de Morphine qu'il renferme, et s'il n'en Contient pas 10% il devra le refuser. C'est que l'on rencontre souvent des Opiums qui tout en ayant l'aspect, odeur vireuse, ne renferment pas traces de Morphine, ou fort peu de ce principe actif; ainsi il nous vient des Opiums de Perse, de l'Inde, de Batna, presque toujours de forme orbiculaire, de Consistance assez Solide, d'une odeur vireuse assez prononcée & qui ne renferment souvent que 1 à 2% de Morphine; d'autre part il n'est pas rare de trouver dans le Commerce des Opiums fabriqués de toute pièce & dont la matière première n'est autre chose que des opiums ayant déjà subi une extraction Complète, & ayant déjà servi à l'obtention de la Morphine & autres Alcaloïdes. _ Mentionnons en passant que depuis quelques années on a fait en France des essais dans le but de faire produire de l'opium aux Capsules de nos différentes Variétés de pavots, et ces essais ont produit des résultats inattendus, vu qu'on est arrivé ainsi à des Opiums renfermant jusqu'à 22% de morphine, & qui, tout en étant trop riches en alcaloïdes pour être employés directement en thérapeutique n'en présentent pas moins d'immenses avantages pour l'extraction de la morphine & de la Codéine, par exemple.

Quand on a à examiner un opium, il faut avant tout le soumettre à des essais préliminaires ayant pour but de Constater la présence de l'acide méconique & de la Morphine; la présence de l'acide méconique n'est pas, il est vrai, essentiellement nécessaire pour que l'Opium soit naturel & de bonne qualité; car on a déjà trouvé des qualités même très Supérieures d'opiums ne renfermant pas traces d'acide méconique & dans lesquels les alcaloïdes se trouvaient Combinés à des acides minéraux, comme $SH0^4$; mais on peut dire qu'en règle générale l'opium renferme de l'acide méconique tant à l'Etat de Méconate de Morphine que de méconates acides de [illegible].

L'opium étant coupé en tranches minces, on l'épuise par de l'Eau distillée ou même par de l'eau légt aiguisée d'HCl ou d'ac: acétique,

puis on divise ces liqueurs en 2 portions après filtration ; une partie estraitée par un sel ferrique ; si l'opium renfermait de l'acide méconique, on observera une coloration rouge tellement intense que le liquide paraîtra noir, pour peu que la quantité d'acide méconique soit un peu considérable, et qu'il faudra l'étendre d'eau pour pouvoir percevoir la couleur rouge ; ce rouge ressemble (à s'y méprendre) à la coloration rouge que produit le sulfocyanure de potassium avec les mêmes sels ferriques, c'est une couleur rouge de sang.

L'autre portion est traitée par de l'amo qui donnera un ppté plus ou moins coloré de morphine, si morphine il y a ; seulement de ce que amo y donne un ppté blanchâtre, on ne pourra pas immédiatement conclure à la présence de la morphine, ce ppté pouvant en effet être tout autre chose que de la morphine ; notre liqueur renferme en effet du méconate acide de chaux soluble et qui en présence de amo donnera du méconate ammonique sol : et du méconate neutre de chaux insoluble & qui seppte ; le ppté produit par amo peut enfin être aussi du phosphate ammoniaco-magnésien, car l'opium peut renfermer du phosphate de chaux & du phosphate de magnésie que notre dissolution première renfermera à l'état de solution à la faveur des acides végétaux libres contenus dans l'opium, ou encore à la faveur des acides qui ont servi à aciduler notre eau destinée à épuiser l'opium ; en traitant la liqueur par l'ammoniaque nous avons saturé les uns & les autres, d'où pptation du phosphate de chaux à l'état de sel tribasique, du phosphate de magnésie à l'état de sel ammoniaco-magnésien (sous l'influence de l'excès d'ammoniaque).

Notre ppté pourra donc renfermer outre la morphine 3 autres pptés également blancs, Méconate neutre de chaux, $PO^5.3CaO$ & $PO^5.(MgO)^2$ amo ; mais ces 3 sels sont insolubles dans l'alcool, la morphine au contraire y étant soluble ; il suffira donc, pour reconnaître si c'est bien à de la morphine qu'on a à faire, de recueillir le ppté sur filtre, de le laver à l'eau distillée, et puis de le reprendre par l'alcool ; si ce ppté est complètement soluble dans l'alcool, il est dû à de la morphine ; si au contraire, il est insoluble ou incomplètement soluble dans ce dissolvant, nous aurons à faire à un ppté ou bien formé par l'un ou l'autre des sels dont il était question, ou bien constitué par de la morphine impure ; il est toujours bon de faire cristalliser la solution alcoolique de morphine pour pouvoir s'assurer si ces cristaux présentent ou non toutes les réactions de cet alcaloïde.

XXI Décembre. (Dixième Leçon)

Pour revenir un instant à la question des Opiums, nous ajouterons que l'on connaît une qualité d'Opium connue sous le nom d'Opium de Constantinople, bien supérieure encore à l'Opium de Smyrne, se présentant ordt sous forme de pains plus volumineux, mais que l'on rencontre assez rarement dans le commerce. L'Opium de Perse, qualité bien inférieure et qui ne

contient que tout au plus 2,3 ou 4 % de morphine, fournit par contre une quantité considérable d'extrait aqueux (jusqu'à 84 %).

L'opium joue un bien grand rôle dans la médecine; il n'y a donc pas à s'étonner que tant de chimistes se soient occupés du dosage de cette substance; les uns procèdent par macération avec l'eau seulement, d'autres avec l'eau légèrement acidulée, d'autres enfin emploient de l'alcool (Guibourt entr' autres prétend qu'au moyen de l'eau seulement et par macération l'extraction de la Morphine n'est jamais complète, que l'épuisement de l'opium n'est complet qu'à l'aide de l'alcool à 85°; cependant il reconnait qu'en faisant un extrait aqueux d'abord, et épuisant ensuite cet extrait par de l'alcool, on arrive le mieux à obtenir une extraction complète de la morphine).

Nous avons dit qu'avant de procéder au dosage définitif on devait faire un essai préliminaire ayant pour but simplement de constater la présence de l'acide méconique et de la morphine; pour faire cet essai, on peut se servir avec avantage d'un petit appareil que voici: on prend un tube d'un diamètre suffisant pouvant s'adapter à l'aide d'un bouchon sur un petit ballon, on y introduit, après l'avoir fermé à sa partie inférieure par un diaphragme de toile, un mélange d'opium en poudre et de sciure de bois lavé ou de paille hachée, préalablement humecté avec de l'eau (que l'on peut même aiguiser au besoin avec de l'Ā ou de l'HCl); puis on l'adapte sur le ballon renfermant un peu d'alcool; on plonge ensuite le ballon dans de l'eau bouillante, de manière à faire bouillir l'alcool et à le faire partir en totalité à l'état de vapeur; si, après vaporisation complète de l'alcool, on refroidit subitement le ballon, et qu'en même temps on verse une quantité d'eau suffisante sur le mélange d'opium tassé dans l'intérieur du tube, cette eau traversera facilement l'opium, à la faveur du vide qu'a produit le refroidissement & la condensation des vapeurs d'alcool qui s'en est suivie dans l'intérieur de l'appareil, et l'épuisera presque complètement, en se rendant dans le ballon; au bout de très peu de temps on aura ainsi la liqueur devant servir aux essais.

Ces essais terminés, on procède au dosage; à cet effet on prend 15 gr: par exemple, on le triture avec soin dans un mortier avec un peu de quantité d'eau de manière à obtenir une pulpe entièrement fine que l'on met à macérer pendant 2 jours avec environ 60 gr. d'eau, en secouant de temps en temps pour renouveler les surfaces; puis on décante sur filtre la partie limpide; le dépôt est trituré de nouveau dans le mortier avec 30 gr. d'eau, après nouveau dépôt, nouvelle décantation; on répète la même opération une 3e & même une 4e fois jusqu'à ce que le résidu ne présente plus aucune saveur amère, et soit par conséquent complètement épuisé. Puis on réunit ces différentes liqueurs que l'on étend exactement à un volume déterminé (150 cmc: par ex:); de cette liqueur on prend le 1/3, soit 50 cc que l'on met dans un verre à pied, puis à l'aide d'une burette graduée on y fait arriver goutte à goutte de l'ammoniaque jusqu'à ce que le mélange présente une odeur sensible & persistante d'AmO; à ce moment on lit sur la burette le volume que l'on en a employé; cette opération n'est qu'un simple essai préparatoire. Connaissant ainsi le volume d'AmO qu'il faut pour ppter la totalité de la morphine contenue dans 5 gr:

d'opium, on met dans un flacon bouché à l'émeri les 2/3 autres dissolution aqueuse, on y ajoute un volume d'alcool à 80° égal au sien, et puis 2 fois autant d'Amo qu'il en a fallu pour le premier essai, il est même indispensable d'employer un excès assez considérable d'Amo, si l'on veut obtenir une pptation complète de la Morphine; on agite le tout; au bout de 24 à 48 hs. de contact, il s'est formé un dépôt cristallin de morphine & de narcotine. Avant d'aller plus loin, quelques mots d'explication sur l'emploi d'un flacon bouché, l'addition de l'alcool et l'emploi d'un excès d'Amo: Et d'abord l'opium renferme à côté des bases ou alcaloïdes et des acides végétaux & autres des matières colorantes, solubles dans l'Eau & l'alcool, & des substances résineuses solubles dans l'alcool, insolubles dans l'Eau, quand on les prend isolément, mais pouvant y devenir solubles à la faveur des autres substances qui les accompagnent; c'est le cas de l'opium dont la Macération aqueuse entraîne en dissolution non seulement la mat: colorante, mais encore des matières résineuses; mais si nous la traitons par amo, nous en pptons de la Morphine & de la Narcotine, mais en outre nous pptons en même temps et la mat. colorante & la résine; ce qui est un inconvénient; si au contraire nous y avons ajouté de l'alcool avant de ppter par l'amo, et matière colorante & résine seront retenues en dissolution par l'alcool et le pptt sera incolore & formé uniquement de Morphine & de Narcotine. D'un autre côté, il est démontré que si dans un premier moment, l'amo déplace la morphine de ses combinaisons salines en raison de son insolubilité, la morphine n'en réagit pas moins, par un contact prolongé, sur les sels ammoniacaux ainsi formés en mettant amo en liberté & regénérant les sels primitifs, rentrant par conséquent en dissolution; on évite cette nouvelle dissolution de la morphine en employant un excès d'Amo & produisant la réaction dans un flacon exactement bouché. (Cette action inverse de la morphine une fois isolée sur les sels ammoniacaux, surtout à la faveur d'une élévation de température, n'est pas à perdre de vue dans la ppration industrielle de la morphine ou fabrication en grand).

Reste à séparer la morphine de la narcotine; dans ce but, on verse le pptt sur filtre, on le lave à plusieurs reprises avec de l'alcool à 50° pour enlever les matières colorante & résineuse interposée; après dessiccation à peu près complète, on lave avec soin avec un mélange à volumes égaux d'éther et de chloroforme, dans lequel la morphine est complètement insoluble, et qui entraîne facilement la totalité de la Narcotine. Après lavage à l'éther, reste à reconnaître si le pptt est effectivement de la morphine pure; dans ce but on le reprend par de l'alcool à 90° qui le dissoudra complètement si c'est de la morphine pure; si la dissolution en est incomplète, on évapore à sec dans une capsule tarée la solution alcoolique filtrée, le méconate neutre de chaux et les autres sels également pptés par l'ammoniaque restant insolubles dans l'alcool.

M. Guibourt emploie de l'alcool à 80° pour épuiser l'opium ; pour 1 partie d'opium, il prend 4p: d'alcool, triture le tout dans un mortier, puis épuise par des additions successives d'alcool; il réunit les solutions, les évapore à consistance sirupeuse reprend ensuite cet extrait par de l'Eau, puis ajoute à la solution de l'ammoniaque en excès ; seulement il est bon de ne pas ajouter dans ce cas un trop grand excès d'Ammoniaque, car le ppté de morphine est loin d'être complètement insoluble dans l'Ammoniaque qui en dissout 1/110 de son poids ; le ppté obtenu par Amo est ensuite purifié comme ci-dessus. _ M. Bry emploie un autre procédé pour la séparation de la Morphine et de la Narcotine ; le ppté cristallin pur de matières colorantes & résineuses est mis à bouillir avec une solution de SO^3. CuO ; la morphine dans ce cas entre seule en dissolution à l'état de sulfate de morphine soluble, avec production de sulfate basique de Cuivre insoluble ; quant à la narcotine comme n'étant pas une base, elle ne passera pas à l'État de combinaison saline soluble ; on filtre, restent sur filtre la narcotine et le sulfate tricuivrique, il passe en dissolution la morphine à l'état de sulfate plus l'excès de $SCuO^4$ employé ; un courant de SH déterminera la ppt ation du Cu à l'état de Scu insoluble, le liquide filtré donnera ensuite au moyen d'Amo un ppté de morphine pure ; on pourra aussi traiter directement la solution filtrée par un excès d'Amo, qui pptera la morphine sans la redissoudre, pptera également CuO.HO mais en le redissolvant, en filtrant par conséquent ce nouveau liquide & lavant ensuite ce qui reste sur filtre avec de l'eau ammoniacale ; nous aurons comme résidu de la morphine pure. (Seulement, comme l'insolubilité de CuS n'est pas (insoluble) absolue, l'emploi des sels de Cuivre n'est pas des plus recommandables pour la purification d'une morphine destinée à être employée pour l'usage interne, les sels de cuivre étant vénéneux au plus haut point).

Autrefois on employait pour l'extraction de la morphine le procédé Gregory, qui donnait une morphine plus active et plus estimée en thérapeutique ; cela n'est pas étonnant, et en effet pour préparer ou extraire cette morphine, Gregory traitait la solution extractive aqueuse acidulée avec HCl par 6% de son poids de Bacl, en chauffant le tout à l'ébullition ; il se forme ainsi un ppté qui renferme du Méconate de baryte, des traces variables de Sulfate & de phosphate (une partie du phosphate & même du méconate peut rester en dissolution à la faveur de la faible acidité de la liqueur), la codéine & la morphine passent à la filtration à l'état de dissolution (chlorures de morphine & de codéine, ou plutôt chlorure double de morphine & de codéine) ; en évaporant la liqueur, on détermine la cristallisation de ce chlorure double, les autres alcaloïdes de l'opium restant en dissolution dans les eaux-mères à l'état de chlorures incristallisables. En pptant ensuite la solution de ces cristaux par de l'Amo, on obtient un mélange de morphine & de Codéine, morphine impure par conséquent & dont les propriétés thérapeutiques ne pourront pas ressembler à celles de la Morphine pure. Pour arriver à de la morphine pure en partant de ce mélange, il suffit de séparer la Codéine en la faisant cristalliser dans de la potasse caustique. (Avant de traiter la solution extractive par du Bacl, on fait bien de saturer l'acidité de la liqueur par du CO^2. CaO pour achever la ppt ation du

méconate & de phosphate de baryte, sels qui, comme nous l'avons vu, sont plus ou moins solubles et peuvent plus ou moins entrer en dissolution à la faveur de l'HCl qu'il on a ajouté pour faciliter l'épuisement de l'alcool, ou même des acides libres contenus naturellement dans la solution extractive.

Principes immédiats. [illegible]

Cette catégorie de corps nous présente en premier lieu les **Bases végétales**. Ce sont des principes qui préexistent dans les végétaux, dont on les retire par des procédés différents suivant qu'ils sont solubles ou insolubles dans l'eau, fixes ou volatils. Mais comme leur préparation est peu avantageuse pour le pharmacien il les tire ord. du commerce; aussi est-il essentiel de s'assurer de leur pureté avant de les délivrer contre prescription du médecin, avant de passer aux impuretés & falsifications des alcalis végétaux, quelques mots sur leur historique chimique.

Déjà en 1804, un chimiste allemand, Sertuerner, avait découvert un alcaloïde, la morphine; mais la chimie inorganique elle-même était encore à ce moment-là dans une période d'enfantement, qui ne permettait pas d'attacher une grande importance à la découverte annoncée par ce chimiste; bien plus, quand il prononça le nom de base végétale, organique, cela parut tellement contraire aux idées reçues, tellement impossible qu'on se moqua de lui. En 1818 Gay-Lussac reprit ces travaux de Sertuerner et démontra par des expériences concluantes que les idées du chimiste allemand n'avaient pas été aussi fausses qu'on avait bien voulu le croire; reconnaissant dureste l'importance de cette découverte, il donna à la chimie des alcaloïdes une puissante impulsion, et bientôt Robiquet, Pelletier, Caventou, &c. marchèrent sur ses traces et découvrirent peu à peu un nombre considérable d'alcaloïdes.

Ces principes immédiats ont la propriété de saturer les acides comme les bases minérales et d'être déplacées de leurs combinaisons salines par des bases plus puissantes. Elles sont presque toutes insolubles ou du moins peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool; presque toutes sont solides et peuvent cristalliser du sein d'une solution alcoolique; cependant la conine & la nicotine sont liquides & volatiles. Elles ont presque toutes la propriété d'être pptées par le tannin et la teinture d'iode; il n'y a d'exception que pour la morphine & la cinchonine; le tannin est pour ainsi dire pour les bases végétales ce que HS est pour les bases minérales, un réactif de séparation.

Les alcaloïdes peuvent renfermer des impuretés tantôt accidentelles, tantôt frauduleuses & ajoutées dans une intention de falsification; en effet ces substances sont toutes d'un prix fort élevé, il n'y a donc pas à s'étonner que des fabricants ou des entremetteurs peu consciencieux en profitent pour réaliser fort souvent des bénéfices très considérables, en les fraudant avec des substances de peu de valeur.

Les matières étrangères que peuvent renfermer les alcaloïdes du commerce sont de différentes natures: tantôt ce sont des substances

Réactions caractéristiques des Alcaloïdes les plus usités.

Alcaloïdes	$NO^5.HO$	Teinture d'iode	Fe^2Cl^3
Morphine	jaunit d'abord rougit ensuite	ppté brun	Coloration Bleue
Narcotine	rien à froid, jaunit à chaud	ppté brun	Pas de Coloration
Strychnine	jaunit très peu	ppté brun	Rien
Brucine	rose d'abord, passant rapidement au rouge de sang	ppté brun	Rien
Vératrine	se contracte, coloration jaune tirant au rouge	ppté brun	Rien

71

Quinine	Pas de coloration à froid, à chaud jaune brun, noir	à Liqueur brunâtre & sans précipité
Cinchonine	Comme pour la Quinine	Rien

qui y sont entrées pendant l'extraction ou la purification ou la précipitation des alcaloïdes, (telles que sulfates, phosphates, carbonates de chaux, de baryte ou de magnésie), ou pendant la décoloration des bases (il se peut par exemple que pour décolorer une dissolution renfermant l'alcaloïde à l'état de sel soluble, on ait employé du noir d'os (os calcinés imparfaitement); pour peu que la solution ainsi décolorée renferme naturellement un acide libre, ou ce qui arrive plus souvent, qu'elle ait été acidulée pour faciliter l'extraction de l'alcaloïde, une proportion plus ou moins considérable du phosphate de chaux du noir d'os entrera en dissolution; si ensuite on précipite l'alcaloïde de sa dissolution saline par de l'Amo, on sature l'acidité, & par suite ce $PO^5.3CaO$ se trouve précipité tout aussi bien que l'alcaloïde lui-même; l'alcaloïde ainsi obtenu est donc impur); tantôt ces alcaloïdes renferment d'autres bases, coexistant avec eux dans les végétaux qui ont servi à leur extraction, et dont ils ont été imparfaitement séparés par suite d'un vice dans la purification ou dans le mode d'extraction (ces alcaloïdes constituent quelquefois des impuretés dangereuses, car il peut arriver que la base végétale que l'on compte acheter soit moins active que celle qui peut l'accompagner comme impureté, ou possède tout au moins des propriétés toutes différentes, il en est ainsi de la strychnine vis à vis de la brucine; il peut arriver d'un autre côté que la base étrangère soit beaucoup moins active, et dans ce cas les propriétés thérapeutiques de l'alcaloïde sont diminuées d'autant, c'est le cas d'une morphine qui renfermerait des proportions notables de narcotine). Tantôt enfin ces alcaloïdes renferment des matières organiques ou inorganiques fixes ou volatiles ajoutées frauduleusement.

Il est toujours facile de reconnaître dans un alcaloïde la présence de substances inorganiques, que ces matières s'y trouvent accidentellement et par suite d'un vice dans la fabrication, ou qu'elles y aient été ajoutées dans une intention coupable; la majorité des alcaloïdes, s'ils sont purs se détruisent sans résidu quand on les calcine sur une lame de platine ou dans une capsule de porcelaine; cette calcination ne doit même pas laisser de résidu charbonneux. Si l'on observe après calcination un résidu blanc, fixe, ce sera une preuve que l'alcaloïde était impur & renfermait des sels inorganiques fixes dont la proportion & la nature sera facile à déterminer.

Une **Morphine** pure chauffée sur une lame de platine commencera par fondre, brûlera ensuite avec une flamme fuligineuse; le charbon qui se forme pendant cette combustion disparaîtra complètement si l'on continue de chauffer #

Traitée par SHO^4 concentré & froid, elle ne donne pas de coloration; une teinte grise indiquerait la présence de la Narcotine; avec NHO^6 la morphine donne une coloration jaune qui passe rapidement au rouge intense; avec les sels ferriques bien neutres (car pour peu qu'ils présentent une réaction acide, la teinte sera verdâtre), avec le chlorure aurique elle donne une coloration bleu assez intense, (la couleur jaune du sel de fer ou d'or peut faire paraître verte cette coloration qui en réalité est bien bleue)

Pour faire disparaître complètement le résidu de charbon, il ne sera pas inutile de diriger dans la capsule ou sur la lame de platine le dard d'un chalumeau pour obtenir une température suffisamment élevée.

Comme il est rare de trouver dans le Commerce une morphine Complètement pure de narcotine, on obtient presque toujours une Coloration plus ou moins marquée avec SHO^4.
Ajoutons aussi à propos de la réduction des Sels ferriques, que par Sel neutre nous entendons un sel neutre chimiquement parlant; car il peut arriver qu'un sel quoique réellement neutre, n'en présente pas moins pour cela une réaction acide.

Onzième Leçon (3 Janvier 1867).

La morphine se dissout à chaud sans résidu dans la Potasse Caustique; si, par suite de purification incomplète, elle renferme des bases étrangères, ces dernières y resteront insolubles; il en sera de même souvent de même des Substances étrangères qui y auront été ajoutées frauduleusement. Les eaux de chaux, de baryte, de strontiane, dissolvent également des proportions notables de morphine; cet alcaloïde est beaucoup moins soluble dans AmO qui n'en dissout que 1/110
M. Nicklès de Nancy en étudiant la préparation des Chlorures métalliques Correspondant aux peroxydes, des perchlorures par Conséquent ou Chlorides de Berzélius, & examinant leurs propriétés, a trouvé que le chloride de plomb, ou chlorure Correspondant à l'oxyde puce, Constituait un réactif précieux & appelé à rendre des services Sérieux à la chimie Analytique. Il sert en effet à distinguer la morphine des autres alcaloïdes de l'opium, la Brucine de la Strychnine, le sucre de Canne de toutes les autres espèces de Sucres, à distinguer enfin les gommes entr'elles, à séparer le plomb du bismuth, voire même à reconnaître la présence du CO^2. Cao dans les eaux potables. Pour préparer ce nouveau réactif, on pp̃te une solution Concentrée de sel de plomb par de HCl ou un chlorure en dissolution moyennement étendue; on obtient ainsi un pp̃té de Chlorure de plomb PbCl, qu'on recueille sur filtre pour le laver ensuite à plusieurs reprises et chaque fois avec une faible proportion d'Eau (car le PbCl est celui des 3 Chlorures insolubles qui se dissout le plus facilement dans une quantité d'Eau suffisante [le SH nous permettra facilement de reconnaître la présence du PbCl dans une liqueur, le PbS étant le Composé de Pb le plus insoluble dans l'Eau, & en effet tandis que SHO^4 n'indique dans une solution que 1/20.000 de Pb, HS en indique jusqu'à 1 Cent-millième]; des 2 autres Hg^2Cl est Complètement insoluble, AgCl est également plus ou moins soluble dans l'Eau employée en proportion suffisamment Considérable; ainsi l'eau de la mer en Contient une Certaine proportion bien minime, il est vrai, mais qu'il n'en est pas moins possible de Constater); le pp̃té est ensuite délayé dans une dissolution de CaCl et soumis à l'action d'un Courant de Cl jusqu'à dissolution Complète du PbCl et sursaturation de la liqueur par le Cl; on obtient ainsi une liqueur jaune qui pourrait fort bien ne renfermer qu'un chlorosel, Combinaison de chloride plombique et de Chlorure Calcique, plus excès de CaCl; c'est cette dissolution qui servira ensuite de Réactif. Quelques Gouttes de cette liqueur donnent avec des Cristaux de morphine au bout d'un temps assez Court, une Couleur Aurore;

tous les autres alcaloïdes de l'opium ne donnent rien de semblable: la morphine est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'Ether; l'acide acétique très étendu dissout parfaitement la morphine, et laisse la narcotine complètement insoluble. Une dissolution étendue de morphine doit encore ne pas donner trace de ppté, ni même de trouble avec le tannin ou un infusé de noix de Galle; si la dissolution est très concentrée, le tannin peut y occasionner un trouble et même un ppté. (Un mélange de chlorhydrate de morphine et de sucre se comporte avec SO^3,HO concentré tout comme la salicine, à cette différence près, que la coloration rouge ne se produit pas aussi instantanément qu'avec la salicine; c'est ainsi que des chimistes anglais ayant eu à vérifier l'identité et la pureté d'un chlorhydrate de morphine, lui trouvèrent la réaction propre à la salicine, et cependant il leur était impossible de transformer la substance en question en salirétine, ce qui prouvait bien que ce n'était pas de la salicine: ayant ensuite ppté la morphine par de l'AmO, il leur fut également impossible de constater dans le liquide surnageant la saveur du sucre, cette saveur ayant été complètement masquée par celle du AmCl, produit de la décomposition du MCl par AmO; pour reconnaître la présence du sucre, il leur fallut soumettre cette solution à la fermentation et déterminer le sucre par la quantité de CO^2 qu'il en dégageait.

La **Codéine** est très facilement soluble dans l'eau qui en dissout à froid 1/80, à chaud 1/17; cette dissolution quand elle n'est pas trop étendue, donne avec le tannin un ppté abondant. Elle ne donne de coloration bleue ni avec les sels ferriques ni avec les sels d'or; avec $NO^5.HO$, elle donne bien une teinte jaune plus ou moins prononcée, mais qui ne passe jamais au rouge. Cet alcaloïde cristallise en prismes très volumineux; il est insoluble dans $KO.HO$

La **Strychnine** du commerce renferme très souvent de la Brucine qu'il accompagne naturellement dans le Strychnos nux vomica; mais les caractères d'une strychnine pure sont bien tranchés et faciles à constater: et d'abord la strychnine possède une amertume extraordinaire; elle n'est soluble que dans 7000 parties d'eau, et cette dissolution quoique bien étendue, présente encore une amertume des plus perceptibles. La strychnine est à peine colorée par les acides; elle devrait à la rigueur ne pas donner trace de coloration avec $NO^5.HO$ (mais les strychnines du commerce qui renferment toujours des traces plus ou moins impondérables de Brucine, donnent aussi le plus souvent avec NHO^6 une coloration rose plus ou moins apparente), la Brucine au contraire donnant dans les mêmes conditions une coloration rouge vif très intense. La strychnine donne ensuite avec les agents oxydants une coloration bleue intense, mais non persistante; on pourra se servir pour produire cette réaction de l'oxyde puce de plomb ou du bichromate de potasse ou du cyanure rouge: si l'on se sert du PbO^2, on fera un mélange de 100 p. de SHO^4 et de 1 p. de $NO^5.HO$, puis y ayant

délayé quelques Cristaux de strychnine, on y incorpore par trituration un peu de PbO^2, et on observe ainsi une couleur bleue très-intense, mais qui passe rapidement au brun et finit par prendre une teinte sale. La réaction est la même avec le bichromate; quant au cyanure rouge il donne un bleu plus persistant; Cette réaction est perceptible même en présence de substances organiques; elle pourra être utilisée par exemple pour reconnaître en cas d'empoisonnement, la présence de la strychnine dans des matières vomies.

La strychnine cristallise en octaèdres à base rectangle ou en prismes à 4 pans terminés par des pyramides à 4 faces, elle est peu soluble dans l'alcool concentré, moins encore dans l'éther, assez soluble dans les huiles volatiles. Une dissolution d'un sel de strychnine traitée par AmO donne un trouble qui disparaît complètement par addition d'un excès d'AmO; par évaporation de cette dissolution ammoniacale, on obtient une cristallisation de strychnine en belles & longues aiguilles très-fines. Une dissolution de strychnine donne avec le sulfocyanure de potassium un pp^{té} cristallin. Le chloride plombique ne donne pas de réaction sensible avec les solutions de strychnine.

La Brucine au contraire donnera avec $PbCl^2$ après un contact peu prolongé une coloration rouge cerise très-belle; avec NO^5HO, les cristaux de Brucine donneront une dissolution immédiatement colorée en rouge-de-sang sans passer par la teinte jaune, dissolution écumeuse à la surface; avec SHO^4 ils donneront une teinte jaune puis rose; avec HCl une coloration rouge. Si l'on chauffe dans un tube la dissolution nitrique de brucine, on observera un dégagement de nitrite de méthyle $\left.\begin{matrix}NO^2\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^2$ (vapeurs inflammables) accompagné d'abondantes vapeurs nitreuses, depuis la liqueur finira par devenir complètement jaune; si à ce moment, on étend fortement la dissolution acide d'eau, et qu'on la soumette à l'action des agents réducteurs comme (SnCl, ou même AzH4S), on observe une coloration bleu violacé très-intense et persistante; avec le SnCl la coloration sera plus pure et d'un violet plus intense qu'avec le AmS.

La Brucine cristallise en prismes droits à base rhombe; elle est plus soluble dans l'eau que la strychnine, facilement soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

La Vératrine possède une saveur plutôt âcre qu'amère; c'est une substance qu'il ne faut manier qu'avec les plus grandes précautions, la trituration même doit en être faite avec beaucoup de circonspection, car la menue poussière qui s'en dégage peut provoquer des éternuments des plus intenses et dont la durée peut se prolonger au point de provoquer des hémorrhagies pouvant devenir mortelles. Elle est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'éther, très peu dans l'alcool; chauffée sur un verre de montre, la vératrine doit fondre d'abord comme une résine et former un enduit transparent, qui par refroidissement devient comme une espèce de vernis; si l'on pousse plus loin l'action de la chaleur, la vératrine doit brûler sans

résidu et en développant une odeur désagréable présentant une certaine analogie avec l'odeur de la Conine. Quand on fait passer un courant de Cl dans une eau tenant en suspension de la vératrine, on finit par obtenir une masse entièrement visqueuse et tellement consistante que les bulles de Cl ont de la peine à se dégager et soulèvent qqfois la totalité de la masse. – La vératrine donne avec $SO^3.HO$ une coloration jaune, puis rouge, puis violet; cette coloration, à quelque phase que cela soit, disparaît immédiatement par addition d'eau.

Passons maintenant à l'étude concise de quelques alcaloïdes plus ou moins bien étudiés, alcaloïdes que la thérapeutique emploie également, mais à des doses très restreintes, car ils exercent sur l'organisme une action excessivement énergique.

L'Atropine, extraite de l'Atropa Belladonna, se présente sous forme d'aiguilles soyeuses, solubles dans 299 p. d'eau, blanches, solubles dans l'alcool, moins solubles dans l'Ether; sa saveur est très amère. Chauffée, elle entre d'abord en fusion, puis se volatilise en se décomposant partiellement. NHO^6 ne la colore pas à froid; à chaud il y a destruction de l'atropine, avec dégagement de vapeurs rutilantes; par action du Cl sur l'atropine on obtient un liquide jaunâtre.

Les réactions de l'Aconitine ne sont pas plus nettement tranchées que celles de l'Atropine; cet alcaloïde n'a pas encore pu être obtenu nettement cristallisé, il se présente ordt sous forme de grains plus ou moins pulvérulents, amorphes, peu solubles dans l'Eau, assez solubles dans l'alcool, moins solubles dans l'Ether, possédant une saveur amère et âcre à la fois. L'acide NHO^6 la dissout sans coloration; par SHO^4 elle se colore lentement en jaune, puis plus tard même en rouge peu intense.

Douzième Leçon (8 Janvier 1867).

La Conine, produit obtenu par distillation est un liquide oléagineux, incolore quand il est pur et récemment préparé, mais se colorant rapidement à l'air et s'y résinifiant; il est volatil, mais se décompose facilement par l'action de la chaleur; on ne peut la distiller sans altération que dans un courant de CO^2 ou d'H. Cette base possède une odeur très désagréable, qui est celle des rats et des souris. Elle est plus soluble dans l'eau à froid qu'à chaud aussi si l'on fait bouillir une dissolution de Conine saturée à froid, elle se trouble et devient laiteuse, une partie de la Conine primitivement en dissolution passant à l'état insoluble. Comme cet alcaloïde est liquide et volatil, il n'est pas rare de le trouver sophistiqué avec des huiles essentielles; cette fraude est des plus faciles à reconnaître; il suffit de verser à la surface d'une couche d'eau pas trop considérable qques gouttes de Conine (ce liquide dont la densité est 0.89 surnagera; d'ajouter ensuite qques gouttes d'HCl; si la Conine est pure elle se transformera tout entière en Chlorhydrate de Conine soluble et dans ce cas toute trace de gouttelettes oléagineuses disparaîtra, si au contraire elle est mélangée d'huile essentielle, on aura beau ajouter même un excès d'HCl, l'essence n'entrera pas en dissolution et continuera de former une couche huileuse; la conine il est vrai peut-être plus ou moins

résinifiée, dans ce cas la partie oxydée n'entrera pas en dissolution et restera en suspension dans l'Eau. Les acides sulfurique et nitrique la rougissent fortement tous les deux, le second en se décomposant et donnant une réaction fort vive.

C'est le Quinquina jaune qui renferme la plus forte proportion de Quinine, alcaloïde très-peu soluble dans l'Eau qui à froid n'en dissout qu'1/400 à chaud 1/250. La quinine qui d'ailleurs n'est guère employée à l'état d'alcaloïde, peut tout de même être sujette à de nombreuses falsifications; brûlée sur une lame de platine elle ne doit point laisser de résidu, ce qui démontre l'absence de substances inorganiques fixes, ainsi que du sucre et de la mannite qui dans les circonstances ordinaires ou plutôt avec les moyens ordinaires dont on dispose ne sont pas détruits sans résidu charbonneux; traitée par SHO^4 à froid, elle ne doit point donner de coloration rouge qui serait une preuve de la présence de la salicine; une solution de Quinine donne un trouble blanc avec les nitrates mercureux & mercurique, un ppté jaune avec $PtCl^2$. La quinine pure doit enfin se dissoudre complètement dans l'alcool et l'éther; une imparfaite solubilité dans l'éther permettrait de supposer qu'on a affaire à une Quinine mêlée de Cinchonine; pour vérifier si cette suspicion est fondée, on fait une dissolution aqueuse de quinine qu'on traite par certains réactifs; le meilleur est le tannin qui donne avec la Quinine un ppté blanc, rien avec la Cinchonine; la teinture d'iode donne un ppté brun-orange avec la Quinine et ne donne rien avec la Cinchonine; $NO^5.ago$ produit avec la quinine un trouble blanc rien avec la Cinchonine. — La quinine arrosée successivement d'eau de Chlore fraîche et d'ammo donne un ppté vert ou une coloration verte dont les nuances peuvent varier beaucoup, et qui sont dus à la Dalléochine. La quinine mise quelque temps en présence du Cl, donne un ppté brun de Thérapatite. — Donc en résumé pour constater la présence des matières étrangères dans une Quinine, il faut d'abord la brûler sur une lame de platine; s'il reste un résidu fixe l'examiner; puis traiter la base par l'alcool; elle peut n'y être pas entièrement soluble et laisser un résidu dont il faudra également déterminer la nature.

Plus employé est le Sulfate de Quinine. Ce sel peut renfermer des matières étrangères provenant d'une purification incomplète, telles que sels de chaux, (carbonate, sulfate, phosphate), et dont la présence ne constitue pas une falsification, mais simplement une négligence de la part du fabricant. Mais le sulfate de Quinine est un article important du Commerce; le prix en est assez élevé, il n'est donc pas étonnant qu'il soit exposé à de nombreuses falsifications de la part d'entremetteurs avides et peu consciencieux; parmi ces substances ajoutées frauduleusement nous citerons la salicine, la mannite, le sucre, la fécule ou l'amidon, l'acide stéarique ou la stéarine, l'acide borique, la MgO, des sels de chaux et enfin dans ces derniers temps le Benzoate de Cinchonine dont les cristaux ressemblent 99 fois et y méprendre aux cristaux de sulfate de Quinine.

On emploie ordt, ou plutôt on vend ordt dans le Commerce le sulfate de Quinine basique ($2Qu + SO^3 + 8aq$), sulfate neutre

suivant les idées de Gerhardt ; ce sel est entièrement soluble dans l'alcool, il n'est soluble que dans 750 p. d'eau distillée froide, dans 30 p. d'eau bouillante, mais se dissout beaucoup plus facilement dans une eau aiguisée de $SO^3.HO$; c'est qu'il se forme dans ces conditions du sulfate neutre (acide de Gerhardt) soluble dans 11 p. d'eau seulement, et qui commence depuis quelque temps à être employé, en Allemagne surtout, aux lieu & place du sulfate basique. Le sulfate de Quinine cord. dissous dans l'eau acidulée, donne une dissolution dont la teinte est fortement azurée.

Quand on a à examiner un sulfate de Quinine, on commence par en chauffer une portion sur une lame de platine ; le charbon qui se forme d'abord doit finir par disparaître complètement, s'il ne contient pas de substances inorganiques fixes ou de substances organiques incomplètement détruites par la chaleur. Puis on en humecte quelques cristaux avec SHO^4 concentré : à froid du sulfate pur ne donnera pas trace de coloration, si l'on chauffe on finit toujours par obtenir une destruction plus ou moins complète ; s'il y a coloration rouge à froid & immédiatement rouge de sang, on pourra y soupçonner fortement la présence de la Salicine (corps qui est également amer avait été considéré dans le temps comme fébrifuge, mais on a reconnu depuis qu'il l'est à un degré beaucoup moindre que la Quinine, et qu'il n'agit qu'à une dose 10 fois plus forte) ; mais nous avons vu plus haut qu'un mélange dans de certaines proportions de Chlor. de Morphine et de Sucre pouvait également donner avec SHO^4 une coloration rouge de sang ; il faut donc, avant de se prononcer, établir, corroborer cette réaction de la Salicine par d'autres caractères qui lui soient propres, et d'abord la salicine, qui est soluble dans l'eau et dans tous les véhicules, donne par ébullition avec les acides étendus (HCl ou $SO^3.HO$) de la salirétine insoluble et qui se précipite ; si donc on acidule une dissolution aqueuse de sulfate de quinine saturée à l'ébullition, et si on continue ensuite l'ébullition un temps suffisant, on aura, dans le cas d'un sulfate exempt de salicine une solution claire et qui restera claire ; il y aura, au contraire, en cas de présence de ce principe, un précipité blanc et par suite un dépôt de Salirétine. De plus de la Salicine ou tout corps qui en renferme donne, sous l'influence des agents oxydants, de l'hydrure de salicyle ou acide salicyleux reconnaissable à son odeur de saule ; si donc on distille dans une cornue un mélange de 1 gr. de quinine (sulfate), de 1 gm. de bichromate de potasse, additionné de 20 gm. d'eau et de 2.50 de SO^3HO, pour peu que notre sel renferme de la Salicine, nous aurons comme résidu de la distillation un liquide vert provenant de la transformation du $2CrO^3,KO$ en $Cr^2O^3.3SO^3$, et comme produit condensé dans le récipient un liquide odorant que surnagent quelques gouttelettes huileuses qui donneront avec les sels ferriques une coloration violette intense.

Pour reconnaître la présence de la stéarine et de l'acide stéarique, il suffit de dissoudre le sulfate de quinine dans l'eau bouillante, les principes gras susdénommés surnageront en couche huileuse qui par refroidissement se figera en se solidifiant. On pourra par la même opération reconnaître la présence de l'amidon et de la fécule qui, à l'ébullition entreront non pas en dissolution, mais en suspension et par refroidissement donneront un liquide

ayant plus ou moins la Consistance de l'empois et colorable en bleu par l'eau iodée. — Pour reconnaître la présence du sucre dans le sulfate de Quinine, il faut se garder d'employer AzH^3O pour la pptation de la Quinine ; car il y a de cette manière formation d'un sel ammoniacal dont la saveur masquerait complètement la saveur du sucre ; aussi emploie-t-on dans ce cas du BaO.HO qui pptе à la fois l'acide et la base du sulfate de Quinine ; le liquide filtré ne renferme que l'excès de $BaHO^2$ et le sucre s'il y en a, on pptе la baryte en y ajoutant avec précaution du SHO^4 jusqu'à saturation exacte ; on filtre de nouveau et on obtient ainsi une solution de sucre reconnaissable (à sa (fraude) saveur en cas de fraude), on peut d'ailleurs, et cela est préférable, faire fermenter cette dissolution de sucre, constater la production d'alcool et déterminer la quantité de CO^2 qui se produit dans cette fermentation, et par suite la quantité de sucre que contenait le sulfate de Quinine.

Quant aux matières inorganiques elles sont indiquées par le résidu que donne l'incinération : ce résidu est examiné : la chaux se reconnaît par le ppté que donne l'oxalate d'ammoniaque. — On peut aussi mêler au résidu de l'alcool et l'allumer : la présence de l'acide borique est indiquée par la couleur verte de la flamme.

Il y a d'ailleurs plusieurs réactions qui peuvent indiquer la pureté de la Quinine : 1°) On fait bouillir celle-ci ou plutôt le sulfate de Quinine avec un peu d'eau dans un tube, puis on le projette dans de l'eau sur une assiette en porcelaine ; on ajoute ensuite de l'eau chlorée récemment préparée, jusqu'à ce que le tout soit devenu liquide et limpide ; puis on ajoute qques gouttes d'une dissolution concentrée de cyanure jaune ; on obtient dans ce cas une coloration rouge plus ou moins intense ; M. Vogel prétend même utiliser cette coloration pour reconnaître la présence de la quinine dans des préparations pharmaceutiques. Pour que cette réaction réussisse, il est indispensable que l'eau de Cl soit très chargée de Cl et exempte de HCl — 2°) On peut aussi utiliser, pour reconnaître si l'on a bien à faire à un sulfate de Quinine, les 2 réactions que nous avons trouvées caractéristiques pour la quinine, réactions au moyen de l'eau chlorée seule, puis au moyen de l'eau chlorée et de l'ammoniaque.

Mais le sulfate de Quinine du Commerce peut renfermer en outre du sucre, de la magnésie, de la mannite, de l'acide borique, de la stéarine, des matières amylacées, de la salicine, des sels à base alcaloïde provenant du quinquina même (et dont la présence dans le sulfate de Quinine est due à une purification incomplète), et tout d'abord du Sulfate de Cinchonine, des sulfates de Quinidine et de Cinchonidine ; d'un autre côté on a déjà reconnu assez souvent que le sulfate de Quinine avait été mélangé dans une intention frauduleuse de benzoate de Cinchonine dont la cristallisation ressemble (à s'y méprendre) à celle du sulfate de Quinine ; il est donc d'une importance capitale de savoir reconnaître si ce dernier est ou non mélangé de sels de Cinchonine, quinidine, cinchonidine, etc ….

Treizième Leçon (10.1.67).

Depuis longtemps on connaît un procédé que voici pour reconnaître la présence de la cinchonine dans le sulfate de quinine : ce procédé, basé sur la solubilité de la quinine, l'insolubilité au contraire de la cinchonine et de la quinidine dans l'éther, paraissait permettre de reconnaître sans peine la présence de la cinchonine et de la quinidine dans un sulfate de quinine suspect ; après avoir prouvé l'absence de substances inorganiques ou minérales, on faisait l'expérience suivante : on mettait dans un petit tube 0.30 de sel de quinine, 2cmc: d'éther & 6 gttes d'AmO ; si le sulfate était exempt de quinidine et de cinchonine, on devait obtenir une dissolution complète dans l'éther de la quinine mise en liberté par l'action d'AmO sur le sel de quinine ; si au contraire il y avait de la cinchonine ou de la quinidine dans le sel essayé, ces alcaloïdes étant presque insolubles dans l'éther, on obtenait au bas du liquide éthéré et à la limite des 2 couches (ammoniacale ou aqueuse et éthérée) un ppté plus ou moins abondant ou seulement un louche, si la proportion de ces alcaloïdes est peu faible.

Cette méthode en apparence si simple, laisse beaucoup à désirer comme pratique ; et en effet ce procédé ne réussit qu'autant que l'on se sert d'un éther commercial, c.à.d: plus ou moins aqueux ou alcoolique ; si l'on emploie de l'éther pur, au lieu d'un liquide limpide, en cas de sulfate de quinine pur, on obtient un magma parsemé de nombreux cristaux, aiguilles fines & soyeuses qui d'après Roger seraient un sulfate de quinine et d'ammoniaque ; aussi a-t-on rejeté généralt ce procédé.

M. Koerner, directeur d'une grande fabrique d'alcaloïdes organiques, s'était depuis longtemps occupé de trouver un procédé vraiment commercial industriel, permettant de reconnaître rapidement et d'une façon certaine la présence ou l'absence de tous ces alcaloïdes du qquina dans un sulfate de quinine commercial. De longues expériences, de nombreux essais faits avec une exactitude scrupuleuse lui ont permis de reconnaître 1°) qu'il existait un certain nombre de quinidines, produits isomères jouissant de propriétés différentes, circonstance qui contribuait naturellement à soulever de nouvelles difficultés ; 2°) mais il a reconnu aussi d'autre part que si la quinine du sulfate de quinine peut être accompagnée d'un nombre assez considérable de bases distinctes et qui l'accompagnaient dans le quinquina ou s'étaient formées pendant l'extraction, on pouvait poser d'une manière générale en principe que la solubilité des alcaloïdes du quinquina dans l'ammoniaque est en raison inverse de la solubilité de son sulfate dans l'eau distillée froide ; tel a été son point de départ et c'est sur quoi s'est basé son procédé que nous allons décrire ; ainsi le sulfate de quinine n'est soluble que dans 700 fois son poids d'eau environ, aussi la quinine est-elle incomparablement peu soluble dans l'ammoniaque que la cinchonine, la quinidine et la cinchonidine dont les sulfates sont beaucoup plus solubles dans l'eau que le sulfate de quinine. C'est donc purement & simplement l'ammoniaque qui a servi à Mr Koerner à constater la présence de ces différents alcaloïdes dans le sulfate de quinine, voici comment : on doit se servir pour cet objet d'une ammoniaque titrée ou dont on a préalablement déterminé la densité ; l'ammoniaque qui convient le mieux est une ammoniaque marquant 0.920 de D. ;

Ayant ainsi préparé une ammoniaque présentant une densité de 0.920, on s'entoure de toutes les précautions nécessaires pour avoir un milieu dont la température se maintienne à 15° exactement; puis on pèse 3 gr: de sulfate de Quinine à essayer que l'on met à digérer dans un flacon avec 40 ou 50 gr. d'eau distillée à 15°, de temp; on agite fréquemment de manière à avoir une solution de sulfate de Quin: saturé à cette température, au bout d'une 1/2 heure on filtre, on obtient ainsi une liqueur contenant toujours exactement la même proportion c: à d: 1/752 de sulfate de quinine (puisqu'on agit toujours à la même température), contenant de plus, si le sulfate de Quinine présente les impuretés ci-dessus citées, la totalité des sulfates de Quinidine, de Cinchonine, de Cinchonidine, qui sont beaucoup plus solubles; si donc prenant 5 cmc. de cette dissolution (présentant donc une contenance constante en sulfate de Quinine), que l'on introduit dans un tube, si l'on y fait arriver ensuite avec précaution et en faisant couler le liquide le long des parois 5 cmc: d'ammoniaque à 0.920, que l'on agite ensuite le tout ensemble en bouchant avec le pouce l'extrémité ouverte du tube pour éviter la volatilisation de l'Amo, on observera de deux choses l'une; ou bien le mélange après repos sera limpide & clair, (c'est ce qui arrivera dans le cas du Sulfate de Quinine pur, la quinine mise en liberté ayant rencontré un excès assez considérable d'Amo pour la dissoudre), ou bien il sera louche avec formation d'un ppté plus ou moins abondant (la cinchonine, la quinidine &c également mises en liberté, si le sel essayé renfermait des sulfates de ces Bases, n'étant pas solubles même dans une proportion beaucoup plus considérable d'Amo). Cette méthode est tellement sensible qu'elle permet de reconnaître sans peine jusqu'à 1/2, même jusqu'à 1/10 % de cinchonine ou d'alcaloïdes congénères; quant au sulfate de Cinchonine pur, traité comme nous avons traité le Sulfate de Quinine, il donnera non plus un louche et un léger ppté, mais un ppté caséeux, grenu, très abondant qui ne disparaîtra pas sensiblement, dût-on ajouter 4 et 5 fois plus d'ammoniaque que tout à l'heure. Quand le sel de Quinine ne renferme que 1/2 ou 1/4 % de sel de Cinchonine, il peut arriver qu'après mélange des liquides, le trouble et le ppté ne soit pas immédiatement apparent, la cinchonine restant en suspension dans la liqueur ammoniacale sous forme d'aiguilles transparentes tellement fines que l'œil n'aperçoit aucun trouble, mais au bout de 30m. on observera alors la pptation de ces aiguilles.

Tout cela n'est rigoureusement vrai qu'autant que l'on opère à 15° avec de l'ammoniaque à 0.920, et sur du sulfate de quinine ordinaire; on comprend qu'avec le bisulfate ou le chlorhydrate, sels beaucoup plus solubles, on ne pourra pas opérer de la même manière à moins toutefois de tenir compte de la solubilité relative.

Enfin, quand on veut faire le dosage d'un sulfate de Quinine, on en fait dissoudre 1gm dans 50 gr. d'eau distillée aiguisée de SO^3HO, puis on y verse à peu près 10 gr: de CO^2NaO dont on a dissous les cristaux dans de l'Eau; on recueille le ppté sur filtre

Groupe Quinique & ses isomères $C^{40}H^{24}Az^2O^4$, + x aq
Groupe Cinchonique & ses isomères $C^{40}H^{24}Az^2O^2$

en ayant soin de le bien laver, mais pas trop longtemps. On le dessèche, et après l'avoir légèrement fondu, il doit rester 75 Centigrammes d'alcaloïde, de Quinine; il est évident d'ailleurs qu'il a été reconnu que le Sulfate de quinine renferme des Sulfates d'autres alcaloïdes insolubles ou peu solubles dans l'Ether, on fera bien de dissoudre le ppté dans l'ether, puis d'évaporer dans une capsule tarée la solution éthérée filtrée.

- Encore un mot, pour terminer cette Question, des Caractères différentiels de la Quinine et de la Cinchonine considérés isolément: une solution concentrée de Quinine traitée successivement par l'eau chlorée & l'ammoniaque donne une Coloration ou un ppté verts, une solution de cinchonine ne donne rien dans ces Conditions; les Sels de Quinine renferment de l'eau de Cristallisation & sont efflorescents, ceux de Cinchonine cristallisent anhydres et n'effleurissent pas à l'air; d'ailleurs la Cinchonine elle-même cristallise facilement sans eau de Cristallisation; encore moins soluble dans l'eau que la (Cinchonine) quinine, elle est également moins soluble dans l'alcool, enfin elle est insoluble dans l'Ether, qui dissout au Contraire la quinine avec beaucoup de facilité.

Acides Végétaux.

Les acides Végétaux employés en Pharmacie sont:

Acide Tartrique & Verjus
" Citrique & Suc de Citrons
" Oxalique & Sel d'Oseille
" Succinique
" Phénique

Quant au tannin et à l'acide Benzoïque, le Codex nouveau exige que le pharmacien les prépare lui même, et cela est de toute justice; car par quoi l'acide benzoïque, par exemple, agit-il en thérapeutique, si ce n'est par l'huile essentielle provenant du Benjoin et qui l'a accompagné à sa sortie de ce Baume? il est donc indispensable que l'acide benzoïque soit préparé avec le Benjoin et cela par sublimation, et pour être sûr qu'il en soit ainsi, il est évident qu'il faut le préparer soi-même; car l'acide du Commerce n'est que rarement retiré du Benjoin, encore n'est-ce pas par sublimation. Il n'y a donc que les 5 acides ci-dessus dénommés que le pharmacien puisse se procurer dans le Commerce, à condition sans doute d'en vérifier la pureté avant de l'employer; tous les acides sont des produits naturels, même l'acide phénique que l'on rencontre en faible proportion il est vrai dans le Castoréum qui lui doit son odeur particulière; on comprend d'ailleurs qu'il ne s'y trouve que pour une faible proportion, dans l'intérêt même de l'animal qui fournit le Castoréum, puisque l'acide phénique est un poison très violent qui détermine des Convulsions & la mort.

L'acide Tartrique existe dans la nature végétale tantôt à l'état d'acide libre, tantôt (et cela est plus fréquent) à l'état de Combinaison saline, Sel de chaux ou de potasse; on trouve de l'acide tartrique libre ou combiné dans le jus du Raisin, le tamarin,

l'ananas, le poivre, les mûres, le rumex acetosa, les pommes de terre, le chiendent, le pissenlit, les baies de Vaccinium, la garance, la scille, le quassia, &c... On obtient l'acide tartrique en partant de la Crême de tartre dont on sature la dissolution par du $CO^2.CaO$; on obtient ainsi un 1er ppté de tartrate de chaux; reste en dissolution du tartrate neutre de potasse; on filtre et on ppte la solution filtrée par du CaCl; on filtre de nouveau; les deux pptés tous les 2 formés de $\overline{T}.CaO$ sont réunis, lavés suffisamment puis décomposés par $SO^3.HO$ concentré; formation d'acide tartrique qui reste en dissolution, et de $SCaO^4$ peu soluble; on filtre à l'ébullition et la liqueur filtrée donnera, après évaporation, des cristaux d'acide tartrique. Ces cristaux peuvent donc, par le fait même de leur préparation, contenir un peu de $SO^3.CaO$ et surtout des proportions plus ou moins fortes de $SO^3.HO$ en excès interposé, ce qui arrive immanquablement si l'acide tartrique n'a pas été soumis à une 2de cristallisation.

L'acide tartrique pur a pour caractères distinctifs de devenir lumineux, phosphorescent, quand on le frotte dans l'obscurité; il est soluble dans son poids d'eau froide, plus soluble à chaud, soluble dans l'alcool; chauffé sur une lame ou dans une capsule de platine, il se détruit en développant une odeur de caramel, se boursouflant et donnant un charbon excessivement volumineux & luisant qui finit lui-même par disparaître complètement, quand on le soumet à une température suffisamment élevée; sa dissolution rougit fortement le papier bleu et présente une saveur très-acide; cette dissolution additionnée de KCl, de $\overline{A}.KO$, même de $SO^3.KO$ donne, après une agitation suffisante, un ppté blanc, grenu de bitartrate de potasse, ppté qui se forme encore plus rapidement dans une eau alcoolisée; si c'est par du $CO^2.KO$ que l'on traite l'acide tartrique, la pptation de crême de tartre n'a lieu qu'autant que l'on agit avec un excès de $\overline{T}$, une fois que l'on ajoute un excès de $CO^2.KO$, ou même que l'on sature seulement complètement l'acidité de la liqueur, le ppté qui s'était d'abord formé ne tarde pas à disparaître, la crême de tartre se transformant en tartrate neutre de potasse; d'ailleurs, dans tous les cas, le ppté de crême de tartre se dissout complètement dans une quantité suffisante d'eau. — Une solution d'acide tartrique traitée par l'eau de chaux ne donne pas de ppté tant que l'acide tartrique se trouve en excès suffisant pour transformer le tartrate neutre de chaux d'abord formé en tartrate acide soluble; mais il est évident que s'il convient à ajouter un excès suffisant d'eau de chaux, le ppté de tartrate neutre ne tardera pas à paraître; ce $\overline{T}.CaO$ que nous avons vu se dissoudre dans un excès de $\overline{T}.HO$, est encore plus soluble dans le chlorure ammoniaque, le racémate de chaux au contraire y étant insoluble. Si l'on a donc à rechercher la présence de $\overline{T}$ dans une liqueur acide, on remplira à moitié un verre à pied de capacité suffisante d'eau de chaux, dans laquelle on fera arriver une goutte seulement de la solution acide, pour (ne pas) être sûr que l'acidité ne soit pas en excès, si la liqueur renferme de l'acide $\overline{T}$, on observera un ppté soluble dans un excès de liqueur acide, soluble également dans le AmCl, soluble enfin dans la potasse caustique. — L'acide tartrique libre et en dissolution ne ppte ni les sels de baryte, ni ceux de chaux, ni ceux de plomb (autres que l'acétate de plomb); si donc un acide tartrique

Commercial donnait un ppté apparent avec ces différents Sels on pourrait Conclure à la présence de $SO^3.HO$ libre.

L'acide T réduit point les dissolutions d'or; à moins qu'il ne se trouve en présence d'un excès de base, soit KHO^2 soit $NaHO^2$; on a même proposé ce moyen pour recouvrir les métaux d'or, d'argent, de platine, de nickel même et de Cobalt, c'est donc un procédé Commode de galvanoplastie.

Un Caractère tout particulier à l'acide tartrique est le suivant: quand on neutralise une dissolution d'acide T avec du $PbO.HO$, on obtient du tartrate de plomb qui reste plus ou moins en dissolution (le T. PbO étant peu soluble dans l'eau); si l'on ajoute ensuite du PbO^2 (oxyde puce) et qu'on soumette le tout à une ébullition prolongée de plusieurs heures; sous l'influence de ce corps oxydant, une proportion Constante d'H du tartrate de plomb se trouve brûlée et le tartrate insoluble transformé en formiate soluble avec formation d'une quantité proportionnelle de Carbonate de plomb; en filtrant ensuite la liqueur bouillante et dosant la quantité de formiate de plomb ainsi obtenue, on peut arriver à déterminer la quantité d'acide tartrique Contenu dans la dissolution primitive.

L'acide citrique est très-souvent accompagné dans la nature végétale par les acides tartrique, malique même; comme T, il existe tantôt à l'état libre, tantôt à l'état de Combinaison saline, on le rencontre dans le Citron, l'orange, les baies de Vaccinium, la groseille, l'asarum europaeum et un bon nombre d'autres Végétaux.

Cet acide est très-soluble dans l'eau qui en dissout les 4/3 de son poids à froid, le double à l'ébullition; produit de la décomposition du Citrate de chaux par $SO^3.HO$, il peut donc renfermer les mêmes impuretés que T, il peut de plus renfermer de cet acide tartrique lui-même (dont le prix est un peu plus bas que celui de l'ac: citrique). Mais l'acide citrique se distingue de l'acide tartrique:

1°) en ce que frotté il ne devient jamais phosphorescent; 2°) par combustion il ne donne point d'odeur de Caramel; 3°) il ne donne pas trace de ppté avec les Sels de potasse, le citrate acide de potasse étant Soluble; 4°) il ne donne pas de ppté à froid avec un excès d'eau de chaux, le citrate de chaux étant soluble mais la liqueur portée à l'ébullition ne manque pas de se troubler et de donner un ppté. _ Comme l'acide tartrique, il ne réduit les dissolutions d'or qu'en présence d'un excès d'alcali Caustique, il brûle Sans résidu, quand on le chauffe sur une lame de platine, un résidu serait une preuve de la présence de Certaines impuretés. Pour reconnaître dans cet acide la présence de $SO^3.HO$, il suffit de vérifier s'il donne un ppté avec les Sels de Baryte; pour y reconnaître la présence de T, il suffit de rechercher s'il développe par Combustion une odeur de Caramel, s'il donne à froid un ppté avec l'eau de chaux en excès, si enfin après Saturation de l'acide par du $PbO.HO$, addition de PbO^2 et ébullition de quelques heures, il y a moyen de Constater dans la liqueur filtrée la présence du formiate de plomb, formiate qui ne peut provenir que de l'acide Tartrique, l'acide Citrique n'étant pas Susceptible de donner lieu à cette transformation, et restant dans ce cas Sur filtre à l'Etat de Citrate de plomb insoluble.

Quatorzième Leçon (15 1. 67)

Le Suc ou Jus de Citrons se rencontre assez souvent sophistiqué dans le Commerce, soit par addition d'un acide minéral (SO^3HO ou HCl) soit par addition d'un acide végétal organique (tartrique ou acétique) soit enfin par mélange avec du Verjus, toujours dans le but évident d'en relever l'acidité. N'oublions pas que le jus de Citron renferme naturellement des traces, mais rien que des traces de Sulfates ou de Chlorures, que par conséquent traité par un sel de baryte ou par $AgNO^6$, il donnera toujours un louche, mais jamais de ppté immédiat, de ce que donc un jus Commercial donnerait un ppté apparent avec $BaCl$ ou NO^5Ago, on serait parfaitement fondé à conclure à la présence de SO^3HO ou de HCl ajoutés frauduleusement. On pourrait d'ailleurs encore reconnaître la présence de HCl en distillant le suc à une température modérée; le produit de la distillation renfermerait dans ce cas du HCl. — Pour y déceler la présence de l'acide $\bar{T}$, on le traite par une dissolution concentrée de sel de potasse en présence de l'alcool; si dans ces conditions on observe un ppté cristallin, on peut conclure à la présence de l'acide $\bar{T}$, l'acide citrique ne précipitant pas les dissolutions concentrées de sel de potasse. S'il renfermait de l'acide tartrique, il donnerait de plus avec un excès d'eau de chaux un ppté à froid.
Si l'on soupçonne un mélange avec du verjus, on l'évapore jusqu'au 1/6 de son volume primitif, puis on ajoute à la liqueur refroidie de l'alcool, qui donnera dans ce cas un ppté de Crême de tartre, si le liquide renfermait du Verjus. — Quant à $\bar{A}$, il se reconnait facilement à son odeur caractéristique dans le produit de la distillation du jus suspect; on peut aussi mélanger ce dernier de SO^3HO et de l'alcool et distiller; il se formera dans ces conditions de l'Ether acétique qui se trouvera dans le récipient et sera facile à reconnaître à son odeur pénétrante et caractéristique. Enfin on peut saturer entièrement l'acidité du jus avec de la chaux ou de la Craie, filtrer et traiter par de l'alcool, ou bien évaporer avec au bain-marie le produit de la saturation puis reprendre le résidu par de l'alcool qui dissoudra l'acétate de chaux et laissera le Citrate insoluble; cette dissolution alcoolique filtrée et distillée avec SO^3HO donnera de l'Ether acétique.

$\bar{O}$ Acide oxalique peut être considéré comme de l'oxyde de Carbone, plus de l'eau, plus du CO^2; aussi tout agent capable de réagir sur lui d'une façon destructive, le décomposera sans résidu; ainsi soumis à la Calcination, l'acide oxalique ne laissera pas de résidu. Chauffé dans un ballon ou dans un tube avec du SO^3HO, il doit dégager des volumes égaux de CO et de CO^2 et l'acide SO^3HO ne doit pas noircir.
On retirait autrefois cet acide des oxalis et des rumex qui le renfermaient à l'état de Bioxalate de potasse; aujourd'hui et même depuis une quarantaine d'années, on l'obtient par action des corps oxydants, de (NO^5HO) sur le sucre, la fécule, &c.., dans ce cas et sous l'influence de la chaleur la fécule est d'abord transformée en sucre, puis vient une série de transformations, production d'acides intermédiaires (tels que l'acide tartrique incristallisable qui a la propriété de noircir par SO^3HO sous l'action de la chaleur), enfin l'oxydation arrive à son terme l'acide oxalique. Ainsi préparé, cet acide peut, par suite d'une purification incomplète, renfermer de l'acide nitrique; si la quantité de NO^5HO est assez notable, on observera dans l'action de SO^3HO sur l'acide oxalique ainsi purifié incomplètement un dégagement de vapeurs rutilantes, dues à l'hypoazotide qui s'est produit dans la destruction de NO^5HO par $SHO4$ concentré;

mais il peut arriver que la quantité de $NO^5.HO$ contenue dans O soit assez peu considérable pour que les vapeurs rutilantes ne soient plus apparentes ; dans ce cas on dissout l'acide oxalique dans l'eau, on le sature par de l'AmO, puis on ppte l'oxalate ammonique à l'état d'oxalate de chaux insoluble en traitant la liqueur par de l'acétate de chaux, la liqueur filtrée renferme de l'acétate ammonique, du nitrate de chaux et l'excès de acétate de chaux ; on évapore à sec pour chasser l'acétate ammonique, puis on reprend par l'eau et on traite la liqueur par de l'acide SHO^4 (pur de produits nitreux) et une solution saturée de $SO^3.FeO$ pur ; SHO^4 décompose le nitrate s'il y en a, met en liberté $NO^5.HO$; celui-ci, agent oxydant, fait passer une quantité proportionnelle de $SO^3.FeO$ à l'état de sel ferrique en devenant lui-même NO^2, lequel NO^2 se dissout dans un excès de sel ferreux en donnant une dissolution fleur de pêcher plus ou moins se rapprochant du brun, suivant que la proportion de nitrate était plus ou moins considérable. cette coloration due à une sorte de combinaison du deutoxyde d'azote avec le sel ferreux, disparaît sous l'influence de la chaleur.

Cet acide s'obtient encore par destruction, au rouge sombre, des produits ligneux (sciure de bois) sous l'influence de la potasse caustique, et par décomposition de l'oxalate de potasse ainsi obtenu par SO^3HO ; il peut donc s'il n'a pas été suffisamment purifié renfermer du $SO^3.HO$.

O se rencontre dans les 3 règnes de la nature ; un nombre considérable de végétaux le renferment à l'état d'oxalates de potasse, de chaux, de soude, ainsi la rhubarbe, les rumex, un grand nombre de cryptogames, parmelia, variolaria &c (Ce sont ces lichens qui sont la cause première de cette teinte particulière si remarquable que possèdent les antiques monuments de la Grèce ; cette teinte est due en effet à une couche superficielle plus ou moins épaisse d'oxalate de chaux, squelette des innombrables lichens qui ont vécu à la surface de ces monuments) ; dans la nature animale, nous trouvons ce même acide à l'état encore d'oxalate de chaux, constituant les calculs muraux ; enfin le règne minéral nous le présente sous forme d'Humboldite ou oxalate ferreux.

L'acide O pur chauffé sur une lame de (résidu) platine doit présenter une volatilité complète et ne pas laisser traces de résidu ; il doit réduire les sels d'or sans addition d'un excès d'alcali caustique, et cela déjà entre 60° & 80° (moyen commode de doser le ppté d'or se présentant sous forme de dépôt adhérent et possédant l'éclat métallique).

Le Sel d'Oseille ou Bioxalate de potasse du commerce renferme q(q)fois du quadroxalate, combinaison cristalline de bioxalate et d'acide oxalique, voici comment on procède pour en déceler la présence : partant de ce que l'oxalate de potasse pur, soumis à la calcination se détruit et laisse comme résidu fixe du carbonate neutre de potasse (1 eq: de $CO^2.KO$ pour 1 eq: de C^4HKO^8), on pèse exactement 5 gs: du bioxalate à essayer, et on les calcine avec soin dans un creuset en platine, de manière à obtenir un résidu tout à fait blanc que l'on dissout dans de l'eau distillée ; d'autre part on dissout également, mais sans calcination préalable 5 autres grammes de ce même sel d'oseille dans de l'eau, puis on ajoute peu à peu cette dernière solution à la solution du résidu des 5 premiers gs ;

dégagement de CO^2, transformation de l'oxalate acide d'potasse en oxalate neutre, si le sel d'oseille était du bioxalate pur; et en effet 1 ég. de bioxalate avons-nous dit fournit par destruction 1 de $CO^2.KO$, par suite une quantité suffisante de $CO^2.KO$ pour transformer en oxalate neutre un autre équivalent de bioxalate; notre liqueur finale présentera donc une réaction neutre au papier de tournesol, si au contraire la réaction en est acide, on pourra conclure à la présence de quadroxalate dans le sel d'oseille essayé; car dans ce cas 5 gs fourniront évidemment par calcination moins de $CO^2.KO$ que 5 gs. de bioxalate pur, par conséquent moins qu'il n'en faut pour saturer et transformer en sel neutre 5 gs de bioxalate pur, à plus forte raison 5 gs: de bioxalate mélangé de quadroxalate, c.à.d: contenant une combinaison de bioxalate et d'acide oxalique.

Ce sel peut renfermer frauduleusement du sulfate ou du bisulfate de potasse, sels faciles à reconnaître à l'aide du BaCl. qui précipitera et le bioxalate et le sulfate, mais le premier est soluble, le second insoluble dans $SO^3.HO$ ou HCl; il peut renfermer encore de la crême de tartre, pour en reconnaître la présence, il suffira de calciner, le sel d'oseille donnant un résidu blanc grisâtre, mais non comparable au charbon luisant, noir et volumineux, résidu de la calcination de la crême de tartre; de plus la calcination du sel d'oseille pur ne produira pas d'odeur de caramel.

L'acide Succinique, tel qu'il en faut pour les usages pharmaceutiques, ne doit pas être chimiquement pur, ce (qu'il) qui ne veut pas dire qu'il peut renfermer des substances étrangères, mais qu'il doit être plus ou moins imprégné d'une huile essentielle qui l'a accompagné dans sa distillation.

Il n'est pas rare de trouver dans le commerce de l'acide succinique additionné de fortes proportions de $SO^3.KO$, de crême de tartre ou même de $SO^3.BaO$; aussi le premier caractère de l'acide succinique pur, c'est qu'il doit se volatiliser sans résidu, et être facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool. Cependant on ne peut pas dire que l'acide succinique est absolument pur de toute addition frauduleuse, pour être volatile sans résidu et complètement soluble dans l'eau et l'alcool; le chlorure ammonique en effet, substance à bon marché, et qui peut parfaitement servir à le frauder, partage toutes ces propriétés: pour reconnaître la présence du chlorure ammonique dans un acide succinique, il suffit d'y incorporer une certaine proportion de chaux éteinte; déjà à froid on pourra facilement constater le dégagement d'ammoniaque reconnaissable à son odeur, à son action sur le papier rouge, et aux vapeurs blanches qu'elle donne avec HCl; mais c'est surtout en chauffant dans un tube le mélange obtenu, qu'il sera facile de constater la production du gaz ammoniaque.

L'acide Phénique (Codex: Alcool) commence à être employé depuis quelque temps en thérapeutique, et surtout pour l'usage externe, en frictions. C'est une substance jouissant d'une odeur assez peu agréable, rappelant celle de la créosote; elle se présente sous forme de beaux cristaux, qui, quoique peu solubles dans l'eau, sont déliquescents et se liquéfient peu à peu sous l'influence de l'humidité atmosphérique; l'acide phénique a une densité de 1065, entre en ébullition entre 187° et 188°; il est soluble, s'il est pur, dans les huiles fixes et volatiles, dans l'alcool

l'éther et la glycérine; sa dissolution aqueuse donne avec les sels ferriques une coloration d'un bleu violet caractéristique.

L'acide Benzoïque ne constitue un médicament qu'autant qu'il est imprégné d'huile volatile, qui lui donne une odeur balsamique et une couleur brunâtre. Il faut donc rejeter celui obtenu par d'autres procédés que la sublimation du Benjoin. Il doit se décomposer complètement par la chaleur, en fondant d'abord, puis brûlant en dégageant des fumées abondantes. Il est soluble dans l'alcool, pendant l'eau; il se dissout sans altération dans $SO^3.HO$, dissolution dont l'eau le ppte. $NO^5.HO$ fumant le décompose.

Il peut être falsifié avec de l'asbeste, du $CO^2.CaO$ et du $SO^3.CaO$, de l'acide hippurique, du sel ammoniac, du sucre. Par l'action de la chaleur on séparera facilement les 3 premiers corps, ainsi que le sucre qui ne sont pas volatils. L'acide benzoïque mêlé avec l'acide hippurique prend une coloration rougeâtre sous l'influence de la chaleur. $NO^5.HO$ est sans action sur l'acide benzoïque, tandis que l'acide hippurique, traité par cet acide, évaporé à siccité avec un peu d'ammoniaque, prend une belle coloration pourpre. L'eau dissoudra le sucre, qu'on pourra encore reconnaître à la coloration brune qu'on obtiendra avec $SO^3.HO$. Traité par $KO.HO$, il y aura dégagement d'Amo, dans le cas d'Amel.

On extrait l'**Acide Tannique** de la noix de Galle qui en renferme jusqu'aux 2/3 de son poids. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu dans l'éther pur. Sa saveur est astringente, il rougit le tournesol; il ppte les persels de fer en bleu noir; l'albumine du blanc d'œuf et la gélatine en flocons; avec les sels de plomb il donne un ppté de tannate de plomb. — On a imaginé un Tannomètre pour doser le tannin; cet instrument contient un liquide dans lequel on fait dissoudre 1g.402 d'Émétique par litre, et dont un litre sature exactement 2gr. de tannin; on divise l'instrument en 100 parties, de manière à ce que chaque division corresponde à 0.g01 de tannin.

( ) Des Corps dits neutres.

La Salicine a été découverte il y a une trentaine d'années dans l'écorce de Saule qui en renferme notamment au printemps; on a cru d'abord que la Salicine pouvait être substituée à la Quinine (car déjà alors on redoutait l'absence des matières premières de la préparation du sulfate de Quinine); mais l'expérience a appris qu'il faudrait 4 à 12 dcg. de salicine là où il n'en faudrait qu'un de Quinine; aussi la salicine est-elle tombée en désuétude. C'est une substance blanche, cristalline, très-amère, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther et les huiles essentielles.

Elle se colore en rouge par $SO^3.HO$ concentré en donnant une couleur rouge intense et persistante. Soumise à une ébullition prolongée avec une eau aiguisée de $SO^3.HO$ ou de HCl, elle se transforme en un nouveau corps insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et les alcalis caustiques. Soumise à l'influence des corps oxydants, elle se transforme en hydrure de salicyle ou acide salicyleux qui se retrouve dans les produits de la distillation, et qui a pour caractères 1° son odeur particulière qui, amenée à un certain degré de dilution, rappelle assez celle des Saules au printemps, 2° la coloration violette foncée qu'il donne avec les sels ferriques.

La Salicine comme la Digitaline sont tous deux des Glucosides, c.à.d. que soumis à une ébullition prolongée en présence d'une eau acidulée, elles se dédoublent en glucose et en un nouveau corps possédant des

Quinzième Leçon (17.1.67)

propriétés toutes différentes (Salirétine, Digitalirétine).

La Santonine, principe que l'on retire du Semen-Contra, se présente sous forme de paillettes cristallines qui jaunissent à la lumière directe & même diffuse, au bout d'un temps suffisamment long elles finissent par passer au jaune orangé. C'est un puissant vermifuge qui se trouve souvent mélangé dans le Commerce de matières étrangères diverses; tels sont le Borax et la Gomme pulvérisée qui présente beaucoup d'analogie physique avec la Santonine. Chauffée sur une lampe à alcool dans une capsule en porcelaine ou en platine, la santonine pure entre en fusion comme la cire et doit couler comme elle. Versée ainsi fondue sur du papier non collé elle donne une tache grasse, huileuse; si on pousse plus loin l'action de la chaleur, de manière à déterminer la carbonisation, on obtient un charbon qui finit par disparaître complètement. Ce ne serait pas le cas avec une santonine mélangée de gomme ou de Borax, la gomme laissant comme résidu un charbon persistant, et le Borax une cendre blanche fixe. Le Borax manifeste de plus sa présence par des décrépitations très manifestes; la Gomme au contraire se carbonise sans décrépiter et laisse un charbon volumineux qui renferme une petite quantité de produits inorganiques (Ko. NaO. MgO & CaO). On peut d'ailleurs, pour vérifier si une Santonine renferme réellement du Borax, reprendre le résidu de la Calcination par de l'alcool, additionner de qques gttes de SO^3.HO, et enflammer le mélange; le produit de l'action de SO^3.HO sur le Borax ou acide borique donnera à cette flamme une couleur verte caractéristique.

La Digitaline ne se présente jamais sous forme cristalline; c'est toujours une poudre amorphe blanche, possédant, à un moindre degré, il est vrai les violentes propriétés sternutatoires de la Vératrine; aussi est-il prudent de ne manier ce corps qu'avec la plus grande circonspection; il est peu soluble dans l'eau qui n'en dissout que 1/2000 de son poids à froid, 1/1000 à l'ébullition, assez soluble dans l'alcool, peu dans l'Ether. Vu l'absence complète de forme cristalline et sa grande insolubilité, on conçoit que la Digitaline soit exposée à de nombreuses sophistications; c'est d'ailleurs un médicament très actif et dont on ne doit jamais délivrer que des doses restreintes à la fois; la digitaline pure ne doit laisser aucun résidu par la Calcination; avec SO^3 HO elle donne une coloration brun noir, qui finit par passer au rouge cramoisi et devient verte par addition d'eau; par HCl, elle se colore en jaune, puis en vert. (La santonine au contraire se dissout dans SO^3.HO sans coloration, et peut être reprécipitée par l'eau sans altération de cette dissolution sulfurique sous forme de poudre cristalline blanche)

La Pepsine est une substance qui se retire de l'estomac des moutons; celle que l'on emploie en thérapeutique ne doit pas être chimiquement pure, et renferme oblt des corps étrangers qui ont pour but d'en faciliter l'action. C'est un produit plus ou moins coloré, amorphe, pulvérulent.

Mélangée à un acide organique elle doit pouvoir désagréger 40 fois son poids de fibrine (telle qu'on la retire du sang, après l'avoir lavée et dans l'état humide sous lequel elle se présente après lavage). Quand on a à vérifier une pepsine, on en prend 0.25 que l'on délaie dans 25 gr: d'eau distillée; on ajoute 0.40 d'acide lactique et 10 gr: de fibrine, on agite le tout de temps en temps, et au bout de 12 heures de contact, on doit obtenir une division complète de la fibrine, et par suite un liquide d'une consistance gélatineuse

à l'exception toutefois d'une petite quantité de matière grisâtre insoluble; si l'on étend d'eau cette liqueur et qu'on la filtre, on obtient une liqueur qui donne avec le tannin un ppté coriace, violacé, avec l'alcool un ppté abondant non violacé.

On emploie aussi qqfois ce qu'on appelle la pepsine amylacée acide, mélange de pepsine, d'acide tartrique et d'amidon dans des proportions déterminées; 1 gr. de ce mélange délayé dans 20 gr. d'eau doit désagréger complètement au bout de 12 à 15 heures 6 gr. de fibrine humide, on peut au besoin faire cette désagrégation dans une étuve dont la température soit de 45° environ.

Produits de l'art.

Avant de parler des principes immédiats ne préexistant pas dans les Végétaux mais qui sont des résultats de transformations des principes immédiats Végétaux proprement dits, nous allons d'abord nous étendre un peu sur la question des sucres; car si les sucres sont à proprement parler des principes Végétaux, ils sont d'un autre côté le point de départ de tous ces produits artificiels dont il nous reste à parler; et en effet soumettez les à la fermentation et vous aurez dans certaines conditions, production de CO^2 et d'alcool; cet alcool sous des influences oxydantes, fournira l'aldéhyde (alcool deshydrogénatés) et ensuite l'acide acétique; une autre oxydation nous servira à transformer l'acide acétique en acide formique, et de même l'acide formique en acide oxalique; par action du Cl sur ce même acide formique, nous tombons sur le chloroforme, &c.

Commençons donc par le point de départ les Sucres, on croyait autrefois que c'était par modification de la cellulose que se formait le sucre dans les Végétaux; mais il est démontré aujourd'hui que ce sont non pas les principes ligneux & amylacés, mais bien les substances astringentes, tanniques qui servent de matériaux à la formation des sucres; c'est par la transformation que subissent les principes astringents sous l'influence de la maturation que par exemple un fruit primitivement acerbe & aigre, devient doux & sucré.

On appelle Sucre toute substance possédant une saveur plus ou moins douce et qui en présence d'une certaine proportion d'eau & sous l'influence d'un ferment se transforme principalement en alcool et en CO^2; (je dis principalement, et en effet depuis longtemps on admettait que la somme du C contenu dans l'alcool et le CO^2 produits pendant la fermentation du sucre, représentait à peu de chose près le C du sucre, et on supposait que cette approximation plus ou moins parfaite devait être mise sur le compte des erreurs commises dans le dosage des 2 produits; alcool & eau; mais des recherches plus complètes ont été faites dans ces derniers temps et il résulte des travaux de M. Pasteur qu'à côté de l'alcool et de CO^2, produits principaux de la fermentation, il se développait en outre toujours des proportions variables de glycérine et d'acide succinique.)

Le sucre de canne a été longtemps inconnu en Europe; Alexandre le Grand, dans son tour du monde plus ou moins aventureux, trouva le premier la canne à sucre aux Indes Orientales où elle était cultivée ainsi qu'en Chine depuis des temps immémoriaux; il en fit transporter des

plants dans la haute Egypte où ils prospèrent; de là ils se répandirent bien longtemps après, au XIIe Siècle, en Sicile et en Portugal, de là au XVe, à Madère et autres îles portugaises; une fois l'Amérique découverte, on transporta quelques pieds de Canne à sucre dans les Indes Occidentales, d'où elle se répandit dans les Antilles, au Brésil et jusqu'en Nelle Hollande.

Aux XVe, XVIe siècles, l'extraction du sucre se faisait encore d'une manière fort imparfaite, aussi le rendement était-il assez peu considérable. Jusque sous Louis XIV, les apothicaires avaient le privilège de vendre du sucre, et ils le vendaient fort cher, sous forme de petits pains d'une livre tout au plus, ce qui explique pourquoi la consommation en a été pendant longtemps si restreinte. Mais aujourd'hui les procédés d'extraction ayant atteint un haut degré de perfection, le rendement est notablement plus considérable, et partant la production & la consommation. On a calculé que la quantité de sucre que l'on produit annuellement s'élève à un milliard de quintaux; qu'aux Etats Unis où la consommation du sucre est la plus considérable, vu le bon marché de cette denrée, on consomme 20. Kilos par homme & par an, tandis qu'en France on n'en consomme que 5 K. par homme et par année.

Du reste même en (Amérique), on utilise le sucre de l'Erable pour l'extraction d'un sucre cristallisable en tout pareil au sucre de Canne, et bien d'autres Végétaux encore renferment du Sucre de Canne: ainsi la Betterave, les tiges de maïs, de sorgho, les racines d'angélique, de chicorée, la carotte, le Helianthus tuberosus, les fleurs de Rhododendron, en renferment des proportions variables. D'ailleurs même dans les fruits acides tout le sucre y contenu n'est pas exclusivement du sucre de fruit, et il est toujours mélangé à une faible proportion, il est vrai, de sucre de Canne; des expériences récentes tendent même à établir que non seulement le sucre de Canne n'y est pas interverti en totalité sous l'influence de l'acidité du fruit, mais que même à la maturité la majeure partie du sucre y contenu est du Sucre de Canne. Le miel des abeilles, quand il est encore récent, renferme également du sucre de Canne à côté du glucose; ce n'est qu'après avoir été longtemps conservé à l'air, que ce sucre de canne s'altère et devient glucose.

Déjà en 1746 Margraff démontrait que la betterave renfermait un sucre analogue au sucre de Canne; plus tard Achard chercha à appliquer à la pratique l'idée de Margraff, mais il échoua complètement et paya de sa fortune son audacieuse entreprise. Ce n'est qu'au temps du blocus Continental qu'on revint à l'idée d'Achard; longtemps les gens même les plus sérieux s'en moquèrent et déclarèrent impossible une exploitation en grand de la Betterave dans le but d'en extraire un sucre destiné à venir tête comme prix et comme qualité au sucre de Canne. En 1814 seulement la culture de la betterave prit un certain essor, et aujourd'hui les procédés d'extraction du sucre de Betterave sont arrivés à un grand degré de perfection.

Comme le pharmacien est dans le cas de faire très souvent des sirops, pâtes, conserves & autres préparations dont le sucre forme la base, il n'est pas sans importance pour lui de savoir

à quelles altérations le sucre peut être sujet, et quelles sont les conditions les plus favorables à ces sortes d'altérations: On peut admettre en thèse générale que le sucre s'altère toujours en présence de l'Oxygène, d'autant plus vite que la température est plus élevée, et que l'agent oxydant est plus énergique. Que l'on fasse bouillir pendant quelques heures au contact de l'air du sucre en dissolution dans l'eau en ayant soin de remplacer l'eau au fur & à mesure qu'elle se vaporise, et on verra la solution brunir de plus en plus; à la fin elle ne renfermera plus trace de sucre cristallisable, tout aura été transformé en mélasse. Toutes les substances riches en O et pouvant le céder facilement, seront réduites en présence du sucre, avec destruction de ce dernier: ainsi que l'on chauffe à une température de 50° ou 60° une dissolution de sucre avec du bichromate de potasse, la solution, de rouge orangée qu'elle était finira par passer au vert et par ne plus contenir de bichromate, l'acide chromique ayant été réduit à l'état d'oxyde de Chrome. Que l'on triture ensemble dans un mortier du sucre et de l'oxyde puce de plomb, la réaction, l'oxydation du sucre pourra se faire avec une violence telle que le mélange tout entier s'enflamme. Que dans un mélange en poudre de sucre et de $ClO^5.KO$ l'on fasse arriver quelques gouttes de $SO^3.HO$ concentré, et on observera immédiatement une inflammation subite; en effet SHO^4 ayant mis en liberté une quantité proportionnelle d'acide chlorique, ce dernier se trouvant en présence du sucre, substance facil^t. oxydable, l'a oxydé en développant une chaleur suffisante pour déterminer l'inflammation du Chlorate non décomposé.

Seizième Leçon (22 Janvier 1867)

On ne doit employer pour les usages de la pharmacie que le sucre raffiné; il est d'ailleurs désavantageux d'employer des qualités inférieures de sucres, car ces dernières sont aussi les plus riches ou plutôt les plus imprégnées d'eau, si donc on les paie moins cher, il reste à savoir, si cette différence de prix n'est pas amplement compensée par la forte proportion d'eau qui y est renfermée. Il existe de nombreuses variétés de sucres; et d'abord, au point de vue commercial, on peut les diviser en sucres indigènes ou raffinés en Europe, et en sucres importés de l'Etranger.

Parmi les sucres indigènes nous trouvons en première ligne le sucre raffiné ou Raffinade, qui est très cassant, d'une cristallisation dure et serrée, faisant entendre quand on en frappe la surface le même bruit que l'on perçoit en frappant du marbre saccharoïde, c'est le produit le plus riche en véritable saccharose; il est terré et étuvé avec beaucoup de soin (Le terrage a pour but de débarrasser le sucre raffiné des proportions plus ou moins fortes de sucre incristallisable qui se forment toujours pendant la cuisson et l'évaporation). Viennent ensuite des qualités inférieures provenant des secondes cristallisations, sucres qui sont également terrés et étuvés, mais moins blancs, moins cassants; tels sont les sucres Lumps et Bâtardes (Le sucre dit quatre cuissons est à mettre au premier rang à côté de la Raffinade). Quant aux qualités les plus inférieures (Vergeoise & Cassonnade), ce sont des sucres ni raffinés, ni terrés, renfermant par conséquent encore la totalité du sucre incristallisable, et ne se présentant jamais en pains. Les sucres importés sont ceux

de l'Inde, de Bourbon, de la Martinique ou des Iles, &c...
Au point de vue chimique les sucres se divisent en 2 groupes :
Celui du sucre de Canne qui a pour formule $C^{12}H^{11}O^{11}$ et est caractérisé par la réduction très-lente de la solution alcaline de tartrate de Cuivre ; à ce groupe appartiennent le Sucre de Canne ou Saccharose (dextrogyre, et se transformant sous l'influence d'une solution acide étendue en sucre interverti ou lévogyre), le Parasaccharose, le Mélitose, le Mélézitose, le Mycose, le Tréhalose.
& celui du Sucre de Raisins, qui a pour formule $C^{12}H^{12}O^{12}$ et réduit très-rapidement, même avant l'ébullition, la solution de tartrate de Cuivre en présence d'un excès d'alcali Caustique ; dans ce 2d groupe viennent se ranger le Glucose ou sucre de Raisins, le sucre de fruits ou Lévulose, le sucre interverti, le Maltose, le Galactose.
Les acides Concentrés, oxacides ou hydracides, même l'acide oxalique, modifient ou plutôt détruisent Complètement, charbonnent le sucre de Canne ; cette destruction est surtout évidente avec SO^3HO qui par Contre donne tout au plus une Coloration jaunâtre avec (SO^3HO) le glucose, quelque longtemps que l'on prolonge le Contact.
L'action de l'acide oxalique est analogue, ce qui explique pourquoi les tablettes d'acide oxalique de l'ancien Codex noircissent du jour au lendemain et se charbonnent.
Le sucre de Canne peut renfermer 1° du Sucre incristallisable provenant d'un raffinage imparfait, et du Glucose (qui peut y avoir été mélangé frauduleusement) ; 2° des substances inorganiques fixes, chaux ou alumine, provenant de la défécation ou du terrage.
La présence de ces Bases dans le Sucre de Canne (à l'état de sucrates) peut présenter un grave inconvénient pour la préparation de certains produits pharmaceutiques, comme par exemple les sirops de violettes ; ces sucres possédant en effet par suite une réaction alcaline, il en résulte que la Couleur Violette de la fleur passera évidemment au vert, aussi est-il impossible d'obtenir un beau sirop de violettes avec un sucre renfermant de la chaux ou de l'alumine.
Pour reconnaître dans le sucre de Canne la présence de ces substances inorganiques, on en pèse exactement 20 ou 30 gr. que l'on incinère dans une Capsule en platine ; on reprend le résidu par de l'eau étendue d'HCl, on sature aussi exactement que possible l'excès d'acide et on ppte ensuite le CaCl (s'il y en a) par de l'oxalate ammonique ; s'il se forme un ppté, on le recueille sur filtre, on le lave et après dessiccation on le Calcine ; si c'était de l'oxalate de chaux, le résidu de cette 2de Calcination sera du $CO^2.CaO$ soluble avec effervescence dans les Acides ; l'oxalate de chaux est d'ailleurs insoluble dans l'acide acétique.
Quant à la présence du chlorure d'alumine dans la solution chlorhydrique, on la Constatera au moyen du CO^2 Amo ou de l'Amo Caustique, ou mieux encore à l'aide du sulfhydrate Ammonique dans un excès duquel le ppté d'hydrate d'alumine est Complètement insoluble, tandis qu'il ne jouit pas d'une insolubilité Complète dans un excès d'Ammoniaque ou de Carbonate ammonique.
Reste à Constater dans le Sucre à examiner la présence du glucose et de ses Congénères ; différents essais nous permettront de décider cette

question, et d'abord l'action différente de ces différentes espèces de sucres sur le sulfate d'indigo, tous les autres sucres que le sucre de Canne transformant en présence d'un excès d'alcali, l'indigo bleu en indigo blanc, Voici comment on procède : on met dans un verre à pied une petite quantité de sulfate d'indigo que l'on sursature par du $CO^2.KO$ ou du $CO^2.NaO$ et que l'on étend après d'une quantité suffisante d'eau si l'on y ajoute ensuite une dissolution d'un sucre appartenant au groupe glucose, et que l'on agite de temps en temps, l'indigo bleu ne tardera pas à être décoloré et transformé en indigo blanc ; le sucre de Canne au contraire ne produira jamais cet effet (à moins de renfermer du glucose ou du sucre incristallisable), quelque prolongé que soit le contact. Une dissolution fort étendue de sulfindigotate alcalin pourra donc servir à reconnaître dans le sucre de Canne la présence de glucose ou de sucre interverti ; on pourrait même faire une dissolution titrée de sulfate d'indigo correspondant à un poids connu de glucose, et qui pourrait servir à doser le glucose contenu dans un sucre de Canne. — 2°) Le glucose & ses congénères réduisent complètement, & même avant l'ébullition, la liqueur de Barreswill (tartrate cuprico-potassique), tandis que du sucre de Canne pur de glucose peut être soumis à une longue ébullition avec la liqueur de Barreswill jusqu'à ce qu'il se manifeste un commencement seulement de réduction, le liquide devenant verdâtre et trouble. — 3°) Quand on fait bouillir de l'eau contenant en dissolution du sucre de Canne pur en présence de 2 à 3 gr : de S : nitrate de Bismuth et d'un excès de $CO^2.NaO$, on n'observe rien d'extraordinaire ; si au contraire on remplace le sucre de Canne par du glucose ou l'un de ses congénères, si la quantité de glucose est suffisante la réduction du S : nitr : de Bismuth finira par être complète, le liquide brunissant d'abord et devenant ensuite complètement noir ; on observera également ce même phénomène avec un sucre de Canne contenant du glucose ou du lévulose, &c.... — 4°) Quand on chauffe du sucre de Canne avec du $KO.HO$, on n'observe pas traces de coloration ; le glucose au contraire, dans les mêmes conditions jaunit d'abord, puis noircit, ainsi que d'ailleurs un sucre de Canne renfermant un des sucres du groupe glucose. — 5°) Nous avons vu que le sucre de Canne réduit le bichromate de potasse à l'état de sel chromique, le glucose & ses congénères ne produisent rien d'analogue.

6°) Voici enfin un procédé qui permet de doser rigoureusement la teneur en saccharose d'un sucre de Canne commercial, c'est le procédé Dumas fondé sur le principe que voici : une solution saturée à une température donnée de sucre de Canne pur, ne peut plus dissoudre à cette température de saccharose, mais peut encore dissoudre toutes autres substances telles que glucose, sucre incristallisable, impuretés ordinaires du sucre de Canne commercial ; voici comment procède M. Dumas : il prend 1 litre d'alcool à 85° Gay-Lussac, 50 gr : d'acide acétique marquant 8° B : ce mélange est ensuite mis à macérer un temps suffisamment long avec du sucre de Canne pur, on agite de temps en temps, et on finit par obtenir une solution alcoolique acide saturée de sucre à 15°

laliqueur étant ainsi préparée, on en prend, quand on a à déterminer la richesse d'un sucre commercial en véritable sucre de Canne, un décilitre danslequel on délaie 50 gs dusucre àessayer préalablement réduits enpoudre; onagite detemps entemps et après une macération suffisammentprolongée on décante lasolution alcoolique Quisurnage; Cettesolution essayée àl'alcoomètre Centésimal devra, si lesucre était dusucre de Cannepur, marquer 74° c:à.d: ceque marquelasolution alcoolique ayantséjourné surdusucre pur, ce qui marquait la liqueur d'épreuve; elle marquera au Contraire moins de 74° si, ayant entraîné desprincipes Solubles, glucose, Sucre incristallisable ouautres principes provenant d'un raffinage incomplet, elle a parsuite acquis une densité plus Considérable. L'expérience démontre qu'autant laliqueur (après Contact suffisant avec lesucre à essayer) marque de degrés de moins Que 74° (Centés: Gay-Lussac & toujours à latempér: de 15°), autantlesucre en question renferme pour 100 deprincipes autres que $C^{12}H^{11}O^{11}$. Supposonspar exemple quelasusdite liqueurne marqueplus Que 69°, on en Conclura Quelesucre soumis àl'essai ne Contientque 95% de $C^{12}H^{11}O^{11}$.

Voici encore une réaction Quipermet de distinguer leglucose dusucre; l'iodure ioduré depotassium Colore en rougebrun les solutions de glucose. Pourseservir de Cette réaction on emploie 3 Verres: dansle 1er onverse del'eaupure, dansle second unesolution desucre de Canne pur, et dansle 3ème leliquide sucré à examiner; onverse dans les 3 Verresla même Quantité d'iodure ioduré depotassium; le 1er sera à peine coloré, leliquide du 2d aura une teinte bleuâtre, et le 3ème, s'il renferme duglucose sera Coloré en rouge-brun foncé. Dix-Septième Leçon (24.1.67)

Le Vin estunproduit defermentation du moût deraisin, de fermentation alcoolique; sonhistoire vientdonc avecraison se placer immédiatement après celle des Sucres.

On emploie enpharmacie trois sortes devins: les vins Blancs, les Vins Rouges et les Vins de liqueur Qui renfermentdesproportions bien différentes d'alcool, desels organiques etinorganiques, de principes astringents etquelquefois desucre.

Onrencontre généralement dans levin del'Eau, del'Alcool, un Certain nombre de matières fixes: unpeude Cellulose, duglucose enquantités variables, Dutannin, des matières azotées, des acides tartrique, Carbonique, œnanthylique, acétique, pectique & succinique (suivantles expériences de Pasteur); des proportions variables d'éther œnanthylique quis'estformé à lalongue par action del'acide œnanthique sur l'alcool, desbitartrates depotasse et de chaux, des phosphates depotasse, de chauxde magnésie, des traces desulfates et de chlorures, des traces defer, de NaO de manganèse, d'alumine et desilice (toutes Substances dontlesproportions varient énormémentsuivantlesterrains, le climat, latempérature moyenne). de la matière dite extractive dans laquelle il faut aussi ranger jusqu'à un Certain point, dansles Vinsblancs une matière Colorantejaune, dans les V. rouges une matière Colorante bleue rougissantparles acides. (Les vins récoltés dansle Nord, c:à.d: dans des Contrées oùlatempérature moyenne del'année est assezpeuélevée, sont [illegible] moins riches en alcool, leraisin Quiles afournis étant moins sucré, moins doux, etparcela même plus riche en Crème detartre &

autres Composés Salins, et en effet, si la crème de tartre est d'autant moins soluble dans un liquide que ce dernier est plus alcoolique, d'un autre côté le raisin lui même ou le moût du raisin renferme d'autant moins de crème de tartre qu'il est plus sucré, il existe donc une corrélation évidente entre la richesse d'un vin en alcool et la quantité de crème de tartre y contenue). Quant à l'arome, au bouquet particulier à certains vins (les vins du Rhin par exemple depuis Mayence jusqu'au 52° lat: N), on a longtemps pensé qu'il était dû uniquement à l'éther œnanthylique qui du reste possède, il est vrai, une odeur des plus agréables; mais il résulte des expériences faites tout récemment par un chimiste allemand que le bouquet des vins est dû à une action chimique qu'éprouvent pendant la fermentation et sous l'influence des ferments les corps gras contenus dans les pépins du raisin, et est le produit de cette action chimique; il a reconnu d'ailleurs que tout corps gras introduit dans le moût pendant la fermentation en proportions convenables pourrait fournir un vin au bouquet; il a même prouvé qu'en mélangeant à un liquide sucré fermentant sous l'influence de levûre de bière une émulsion d'huile d'amandes, d'huile de noix ou même de stéarine, on obtenait un liquide possédant à s'y méprendre le bouquet du vin.

Les Vins Rouges sont plus riches en matière colorante, 99 fois en sucre, toujours en principes astringents; les Blancs renferment plus de crème de tartre et de composés salins en général et sont peu astringents. Quant aux Vins de Liqueur, ils renferment très peu de crème de tartre, sont très-alcooliques et renferment toujours une proportion plus ou moins forte de sucre n'ayant pas subi de fermentation; cela se comprend aisément: en effet dans les contrées méridionales de l'Europe, en Espagne, les raisins arrivent à une maturité complète (règle générale); ils sont très-doux, très-sucrés, au point qu'il arrive un moment dans la fermentation où la quantité d'alcool déjà produite est en proportion suffisante pour déterminer la coagulation de la matière azotée faisant fonction de ferment, et arrêter par suite, en la rendant insoluble, son action sur le sucre non encore transformé; il est évident que dans ces conditions une proportion très-faible seulement de crème de tartre restera en dissolution, à cause de la forte proportion d'alcool. L'emploi des vins de liqueur est avantageux en ce sens qu'ils sont d'une conservation facile et que d'un autre côté ils présentent (les vins naturels bien entendu) une composition presque constante.

Les Vins employés en médecine doivent toujours être riches en alcool, pour que l'eau contenue dans les substances avec lesquelles ils sont mis en contact ne les affaiblisse pas trop, le plus souvent même on fait bien d'ajouter une certaine proportion d'alcool pour rendre la conservation plus facile. Les vins de liqueur sont employés dans les préparations faites avec des substances avec lesquelles le tannin des vins rouges pourrait former une combinaison insoluble (Vin stibié), ou encore avec des substances renfermant beaucoup de principes solubles; principes

susceptibles de devenir ferments et d'entraîner une altération plus ou moins rapide d'un vin moins généreux; tel est le cas des préparations de scille, d'opium &c.....

Les vins rouges servent de préférence comme dissolvants des substances astringentes, toniques, leur action s'ajoutant à celle du médicament (Vin de Quinquina).

On emploie les vins blancs comme diurétiques ou pour dissoudre les substances qui seraient précipitées par le tannin du vin rouge. Les vins blancs sont assez altérables; aussi fait on bien d'ajouter, à ceux qui doivent servir pour la préparation des médicaments, une proportion plus ou moins forte d'alcool (Vin amer, antiscorbutique &c...). Ils deviennent filants, visqueux; cela tient à ce que, s'il y a manque de sucre et de tannin, la matière protéique du vin se transforme en glaïadine qui donne au vin sa viscosité; on corrige ces vins en y ajoutant du tannin qui précipite la glaïadine. — La crème de tartre peut également s'altérer en présence des matières végétales; pour prévenir cette altération, on soutire les vins. — Enfin les vins peuvent aigrir; cette altération est difficile à corriger; on est dans l'habitude d'y remédier en y ajoutant de la chaux; mais ce procédé est défectueux, la chaux altérant la crème de tartre, et communiquant au vin par la formation d'acétate de chaux, un mauvais goût; dans le temps on allait même jusqu'à saturer l'acide acétique formé par de la litharge, procédé qui causait de graves accidents. La saturation par le $CO^2 NaO.HO$ est plus rationnelle, mais encore ici l'acétate de soude formé donne au vin un goût désagréable

Examen chimique du Vin: Cet examen se borne à reconnaître la richesse d'un vin en alcool et en crème de tartre, la nature des bases et de la matière colorante y contenues, sans avoir la prétention de déterminer la valeur commerciale réelle d'un produit dont la valeur est subordonnée à tant de conditions plus ou moins bien déterminées.

Détermination de la proportion d'alcool contenue dans un vin: Le procédé des Croizilles est basé sur la distillation; on distille dans un petit alambic muni de son réfrigérant et chauffé au moyen d'une lampe 300 cme: du vin à essayer jusqu'à obtention de 100 cme; l'expérience démontre que la totalité de l'alcool contenue dans le vin passe avec le premier tiers; on laisse refroidir le produit de la distillation jusqu'à 15°, puis on en détermine le degré au moyen de l'alcoom: centésimal de Gay-Lussac; supposons que le liquide ainsi obtenu marque 30°, le vin en question sera donc un vin à 10% d'alcool. Ce procédé, comme l'essai à l'ébullioscope, dont nous parlerons tout à l'heure, indique la richesse alcool: à 1/2 % près, approximation qui suffit dans la plupart des cas; mais s'il on veut faire un dosage plus rigoureux il faut se servir du procédé Gay-Lussac qui consiste à distiller dans un petit ballon chauffé à la lampe et communiquant avec un récipient convenablement refroidi un mélange de 10 cme: de vin et de 10 cme: d'eau, de manière à recueillir exactement 10 cme:

on pèse avec soin ces 10cmc : dont le poids s'éloignera d'autant plus de 10gs. en moins que le vin essayé sera plus alcoolique, et par un calcul bien simple on pourra déterminer d'une manière rigoureuse (pourvu que l'instrument qui a servi à mesurer les 10cmc. soit exactement jaugé) la quantité d'alcool contenue dans les 10cmc. de vin essayés ; il existe d'ailleurs des tables indiquant jusqu'à 10 ou même jusqu'à 15% d'alcool et avec 4 décimales exactes les quantités d'alcool correspondant aux densités prises à 15° ou, ce qui revient au même, aux poids des 10cmc. de liquide déterminés à 15°.

Un autre moyen de titrer les vins consiste à les essayer avec l'Ebullioscope de Conaty, qui mesure la proportion d'alcool par le point d'ébullition du liquide. Cet instrument se compose d'une bouilloire dans laquelle plonge un thermomètre à échelle mobile ; celle-ci est graduée de telle sorte que son zéro qui se trouve supra correspond au point d'ébullition de l'Eau, et son 100° à celui de l'alcool absolu (qui bout à 78°5) ; chaque degré correspond à une division de l'Alcoomètre Centésimal. Pour se servir de cet instrument on verse d'abord de l'Eau dans la bouilloire et on porte à l'ébullition ; au point où s'arrête le Hg dans le thermomètre on fixe le 0° de l'Echelle mobile (on évite de cette façon les corrections nécessitées par les différences de pression dans le cas de l'emploi d'une échelle fixe). On vide ensuite la bouilloire et on y verse le vin à examiner, on porte à l'ébullition et l'on se hâte de lire le degré où le mercure s'arrête, ce degré indiquera la richesse alcoolique du vin. Cet instrument peut s'employer pour toutes espèces de liqueurs ~~(employées)~~ alcooliques ; car, comme le démontrent de nombreux essais comparatifs, l'influence qu'exercent les matières étrangères, renfermées dans le vin, sur le point d'ébullition, peut être considérée comme nulle, puisque si, d'un côté ces matières retardent le point d'ébullition, d'un autre côté l'alcool mis en liberté l'accélère.

Un 3e procédé consiste dans l'Emploi du Dilatomètre alcoométrique qui mesure les proportions d'alcool par les variations de dilatabilité du liquide. On sait que sous des accroissements égaux de température, compris entre 0° et 78° l'alcool se dilate 3 fois plus que l'Eau. L'instrument est réglé de manière à ce que le 0° de l'échelle indique l'ascension de l'Eau et celle de l'alcool à 25° et à 50° ; l'intervalle est divisé en 100 parties égales. Les vins sont d'autant plus riches que leur ascension se rapprochent plus de celle de l'alcool pur.

Dix-Huitième Leçon. (29.3.1.67)

Quoiqu'il en soit, on comprend facilement que, pour peu que l'on demande une approximation un peu considérable, le seul et unique procédé recommandable c'est la méthode de Gay-Lussac fondée sur la détermination exacte et par la méthode des pesées du liquide alcoolique obtenu par la distillation. Observons cependant qu'un mélange de vin et d'eau soumis à la distillation donne très-facilement de l'écume, ce qui est un inconvénient, une partie du liquide du ballon pouvant à la faveur de l'écume déborder et passer dans le récipient ; il en résulterait une opération manquée, le produit obtenu ne pouvant plus être considéré purement & simplement comme une dissolution d'alcool dans de l'Eau distillée ; aussi faut-il surveiller avec un grand soin l'action de la chaleur, ou encore (ce qui est plus sûr) mettre dans le liquide à distiller préalablement une prise de tannin en présence duquel il ne se formera pas d'Écume du tout, car le tannin a

la propriété de rendre insoluble le principe particulier que les vins renferment en proportions variables et qui lui fait donner de l'écume sous l'influence de la chaleur.

En second lieu on devra déterminer la proportion d'acide libre (ordt acide tartrique) contenue dans le vin à essayer ou dans le moût de vin que l'on analyse; l'acidité d'un moût est toujours en raison inverse de la quantité de sucre y contenue, il en résulte que plus le moût aura été acide, moins le vin sera riche en alcool, partant plus la conservation en sera difficile, il y aura donc dans ce cas des précautions à prendre pour prévenir autant que possible une altération trop rapide du vin; c'est donc une question assez importante de savoir la quantité d'acide libre que renferme un moût de raisin. Pour arriver à ce résultat, on pourra 1°/ suivre le procédé de Berthelot & Fleurieu que voici: on commence par déterminer la quantité de crème de tartre contenue dans le liquide à essayer, dans ce but on mesure exactement 10 cc: du liquide et on y ajoute un mélange fait avec 25 cc: d'alcool et autant d'éther; un tel mélange dissoudra tous les autres principes contenus dans le vin, il n'en précipitera que la crème de tartre; on laisse le liquide en repos pendant 12 h: après mélange, puis on recueille sur un filtre taré le précipité obtenu, on le dessèche à l'étuve et on le pèse. D'autre part sur 10 nouveaux cc: mesurés avec soin, on déduit 2cc: qu'on sature le plus exactement possible avec de la KO.HO, puis on y ajoute les 8 autres cc: de vin ou de moût non saturé; dans le cas où le liquide renferme de l'acide tartrique (et c'est toujours le cas du vin), on aura de cette façon transformé la totalité de l'acide y contenu en crème de tartre; si donc on traite enfin le liquide ainsi obtenu comme tout à l'heure par 50 cc: d'alcool éthéré, on obtiendra un nouveau ppté qui surpassera le premier de toute la crème de tartre qu'a produite l'acide tartrique libre contenu dans ces 10 cmc: de vin; on jette sur filtre après 12 h: de repos, on dessèche, on pèse; puis de ce dernier poids il suffira de retrancher le premier poids observé pour arriver à la quantité de crème de tartre correspondant à la quantité d'acide libre contenu dans le vin — On peut aussi 2°/ déterminer la proportion d'acide libre contenue dans un vin au moyen d'une liqueur titrée d'ammoniaque ou de Ko.HO dont un volume déterminé représente exactement un poids connu d'acide tartrique; la potasse caustique est toujours préférable à l'ammoniaque pour la préparation d'une liqueur titrée, à cause du peu de stabilité que présente le titre d'une liqueur ammoniacale. On se sert dans ce cas de réactions de couleur (la teinture de tournesol par exemple) pour déterminer d'une manière précise le moment où un volume déterminé du vin à examiner sera complètement saturé par une addition successive de liqueur titrée alcaline. — Dans nos pays les vins dans les bonnes années, renferment toujours en moyenne 6°/o d'acide libre, proportion qui dans les mauvaises années peut s'élever jusqu'à 12°/o et même d'avantage.

Vient maintenant le dosage de ce qu'on appelle communément la <u>matière extractive</u> du vin; dans cette dénomination on comprend le sucre, la crème de tartre, la matière colorante, l'acide tartrique libre, les principes astringents, des matières non volatiles particulières au vin, des substances d'origine minérale (faibles quantités de sulfates, de chlorures, de chaux, de magnésie, de potasse, de soude, de phosphates des mêmes bases, &c, dont

la nature et les proportions varient suivant le terrain & le climat), voire même des acétates (car il est impossible qu'un vin ayant subi longtemps l'action de l'air, il ne se soit pas développé dans son sein une certaine proportion d'acide acétique sous l'influence d'un ferment organisé, véritable mycoderme dont l'action est en tout comparable à celle du noir de platine dont on connaît les propriétés de condenser des volumes gazeux très-considérables); les vins peuvent même renfermer de l'acide acétique libre, et il en renfermera d'autant plus qu'il aura subi plus longtemps l'action de l'air ou que sa conservation aura été plus négligée. Enfin pour en revenir à notre matière extractive, on comprend sous ce nom tous les principes qui résistent à une action prolongée d'un bain-marie de chlorure de calcium bouillant; en effet pour déterminer cette matière extractive, on mesure exactement 10 cmc. de vin que l'on évapore avec soin dans une capsule en platine, en argent ou en porcelaine chauffée au bain-marie de CaCl, on continue l'action du bain-marie jusqu'à ce que le contenu de la capsule ne perde plus de son poids. Les vins de nos pays doivent renfermer 10 à 12 % de leur poids de matière extractive; s'ils en renferment d'avantage on peut presque conclure à une sophistication; cependant cette augmentation dans la proportion de la matière extractive peut tenir à une autre cause: il peut arriver en effet que, sous des influences plus ou moins bien connues, le moût ne renferme pas une proportion suffisante de matière fermentescible pour déterminer la transformation du sucre y contenu en alcool; le vin renfermera donc dans ce cas une proportion plus ou moins forte de sucre n'ayant pas pu subir la fermentation alcoolique pour cause d'absence ou d'insuffisance du ferment (car, quoiqu'on en dise l'action chimique du ferment qui détermine la fermentation alcoolique est limitée, elle n'est pas indéfinie), sucre qui se retrouvera dans la matière extractive, et en élèvera d'autant la proportion. Ces vins ainsi riches en sucre sont le plus souvent d'une altération facile, à moins que le moût ayant été très-riche en sucre, la quantité d'alcool formé ne soit suffisante pour en assurer la conservation; dans le cas d'un vin riche en sucre et peu alcoolique, il faut évidemment provoquer par un moyen artificiel la fermentation ultérieure du sucre encore y contenu, sous peine de ne pas pouvoir le conserver; il n'est donc pas indifférent de savoir déterminer d'une manière précise la proportion de sucre contenue dans un (sucre) vin déjà fermenté; le dosage du sucre dans le vin peut se faire de la manière suivante: on commence par éliminer toutes les matières susceptibles d'exercer également un pouvoir réducteur sur les sels minéraux contenus dans les liqueurs de dosage du sucre, matières colorantes, tannin, &c. on commence donc par traiter le vin (du vin rouge par exemple) par de l'acétate triplombique qui précipitera et le tannin, et la matière colorante et une certaine matière azotée albuminoïde, la gléïadine (à laquelle est due une altération connue & assez commune des vins blancs auxquels il arrive parfois de devenir filants et gras, comme sirupeux); la liqueur filtrée ne contiendra que le sucre et un excès de sel de plomb; un courant d'HS précipitera cet excès; une légère ébullition chassera à son tour l'HS retenu en dissolution, restera une dissolution aqueuse de glucose, dont on détermine ensuite la richesse au moyen de la

liqueur titrée Cupropotassique de Barreswill, (méthode volumétrique par Conséquent), et dont 10 cme: Correspondent à 0.05 de glucose ou de sucre de Raisin.

On peut aussi pour déterminer la quantité de sucre de raisin Contenue dans un vin, déterminer la fermentation de ce sucre, recevoir le gaz CO^2 produit dans une liqueur renfermant du $BaCl$ et de l'Ammoniaque, et déterminer ensuite le poids du $BaO.CO^2$ ainsi ppté, poids duquel on déduira par une proportion le poids du glucose Contenu dans le liquide Soumis à la fermentation; seulement il faut avoir Soin dans ce cas, Comme dans toutes Dosages de CO^2, d'éviter autant Que possible l'accès du CO^2 dans l'atmosphère, de peur de commettre une erreur en Considérant Comme provenant uniquement du CO^2 au sucre un $CO^2.BaO$ qui serait dû en partie au CO^2 de l'atmosphère.

Nous avons parlé plus haut, à propos de la détermination de l'acide libre, d'un procédé très-exact pour le Dosage de la Crême de Tartre, on peut aussi, pour arriver à ce résultat, expérimenter plus en grand, prendre par ex: 100 ou même 200 cme: de vin, l'évaporer à Siccité puis Calciner avec soin le résidu, toute la Crême de tartre Contenue dans le vin se trouvera ainsi transformée en $CO^2.KO$; on reprendra le résidu de la Calcination par de l'Eau aiguisée d'HCl jusqu'à épuisement Complet; la solution acide de KCl ainsi obtenue est de nouveau évaporée jusqu'à un degré de (Consistance) Concentration Suffisante, on achève ensuite de saturer exactement la solution avec du HCl, puis on ppte le KCl y Contenu à l'Etat de Chloroplatinate de potasse après addition d'un peu d'alcool, de manière à rendre le $PtCl^2.KCl$ Complètement insoluble, le ppté est recueilli sur filtre, séché à 100° et de son poids on déduit le poids de la Crême de tartre Contenu dans le volume de vin soumis à l'expérimentation.

Reste à déterminer si la matière Colorante du vin (si c'est d'un vin rouge qu'il s'agit) est la matière Colorante propre au vin, ou si elle est le résultat de falsifications, de fraudes; car il n'est pas rare de rencontrer des vins rouges artificiels teints en rouge soit avec du Bois de Campêche, soit avec des Baies de Myrtille, soit même avec Certaines fleurs, &c.... Différents procédés ont été proposés pour reconnaître l'identité de la matière Colorante du vin rouge; ils ont la plupart un grave inconvénient, c'est de ne pas donner des résultats nettement tranchés et bien Certains. Ainsi l'extrait de Saturne donnera avec un vin rouge naturel une teinte gris-bleuâtre, mais un vin Coloré avec les Baies du Phytolacca decandra donnera absolument la même teinte, et les autres matières Colorantes ne produiront pas dans ce cas des réactions de Couleur ou plutôt des différences de teinte bien marquées. — Vient ensuite l'emploi Successif de l'alun et de l'ammoniaque; il se forme dans ce cas, si le vin est naturel, une laque gris-verdâtre ou vert bouteille; la laque sera au Contraire d'un bleu plus ou moins violacé ou rougeâtre, si la Couleur est due à toute autre matière Colorante étrangère. — Mais les Réactifs dont l'emploi paraît encore le plus avantageux, ce sont les Alcalis Caustiques employés seuls, ammoniaque ou $KO.HO$, et qui donneront avec le vin rouge naturel une Coloration Vert-Bouteille, au Contraire des teintes variant entre le rouge et le violet, mais ne tirant jamais sur le vert, en cas

101

de principes Colorants étrangers. — Enfin un procédé qui de prime abord paraît bien primitif, mais qui après tout n'en est pas moins pour cela assez avantageux au point de vue des Résultats qu'il fournit, Consiste à humecter une petite éponge bien Souple avec du vin à examiner et à la placer ensuite sur une assiette renfermant qques millimètres d'eau ; si la matière Colorante du vin est naturelle, l'eau qui recouvre l'assiette ne dissoudra pas immédiatement ce principe Colorant, et il faudra 15 j. même 3 sem: jusqu'à ce que le mélange soit Complet ; la Coloration de l'eau de l'assiette sera au Contraire presque immédiate, si la Couleur du vin était due à une matière Colorante étrangère.

Dans le N. de la France on rencontre qqfois des vins mélangés avec du cidre ou du poiré ; ces 2 liquides ne renferment pas traces de crème de tartre ; si donc la proportion de cidre ou de poiré Contenue dans un vin est assez notable, il est évident que la proportion de la Crème de tartre sera d'autant plus faible ; dans ce cas le dosage de la Crème de tartre du vin pourra donc fournir une indication précieuse ; il sera d'ailleurs tout aussi avantageux de rechercher la présence de l'acide Malique dans un Vin ainsi altéré, dans ce but on évapore un poids quelconque de ce vin dans une Capsule en porcelaine jusqu'à Consistance Sirupeuse, à ce moment on projette le résidu sur une plaque métallique Convenablement chauffée, et on percevra sans peine une odeur de pomme ou de poire suivant qu'on aura à faire à un vin falsifié avec du Cidre ou du poiré ; ou bien on Constate que le résidu de l'évaporation fournit les réactions propres à l'acide Malique.

Toutes les additions frauduleuses n'ont rien de Commun avec Certaines autres additions opérées Simplement dans le but de remplir des vides, d'ajouter des principes ou des produits qu'un vin, sous l'influence de Certaines Conditions, ou ne renferme pas du tout ou renferme Seulement dans une proportion insuffisante.

Il arrive par exemple que pour remédier à la pauvreté d'un moût en principe sucré, on le fasse bouillir ou cuire pour l'additionner ensuite de miel dont le sucre venant se joindre au sucre de raisin y naturellement Contenu donnera ensuite par fermentation de l'alcool en proportion suffisante pour en assurer la Conservation.

C'est ce que l'on faisait également autrefois à Rome mais dans le but d'obtenir des boissons fortement alcooliques, de véritables liqueurs dont l'usage était interdit aux Matrones.

Le vin de paille que l'on prépare souvent en Alsace est d'ailleurs aussi un vin très-alcoolique, et cela parce que les Raisins avant d'être exprimés sont d'abord mis à dessécher sur de la paille pendant quelques mois Souvent ; de cette façon, il se produit une évaporation lente de l'eau de végétation et par suite une Concentration du jus qui devenant plus riche en sucre devra évidemment par fermentation fournir un vin plus riche en alcool.

La Chaptalisation Consiste à ajouter à un moût trop pauvre en sucre une Certaine proportion de sucre dans le but d'obtenir par fermentation un liquide Suffisamment alcoolique et susceptible d'être Conservé ; on fait bien de ne pas employer dans ce but du sucre de fécule, car il pourrait

renfermer de la dextrine dont la présence dans le vin serait un très grand inconvénient et en rendrait la conservation des plus problématiques.

Dix-Neuvième Leçon (31. 1. 67)

On peut donc employer différents procédés pour remédier à la pauvreté du vin en principes nécessaires; ou bien on concentre le jus ou moût encore renfermé dans le raisin en soumettant ce dernier à une dessiccation prolongée (vin de paille), ou bien on le concentre en l'évaporant directement avant la fermentation, ou bien enfin on le soumet à la chaptalisation; tous procédés qui ont pour but d'augmenter la richesse du moût en sucre et par suite du vin en alcool, mais ne changent en rien la proportion d'acide libre que ces vins renferment ordt à un degré assez élevé; voici un procédé dû au Dr. Gall qui tout en augmentant la richesse en sucre du moût a encore pour effet d'en diminuer l'acidité; il consiste à étendre, dans les toutes mauvaises années, tout moût renfermant par ex: 10 à 12% d'acide tartrique libre, d'à peu près son volume d'eau, de manière à obtenir un liquide ne renfermant plus qu'environ 5 à 6% d'acide, puis à l'additionner d'une quantité de sucre suffisante pour pouvoir, réunie au sucre y déjà contenu, fournir par fermentation une proportion d'alcool convenable; ce procédé peut être employé avec avantage dans nos contrées où les bonnes années sont presque une exception, et devra être préféré, chez nous du moins au procédé Chaptal (Chaptal du reste a imaginé le sien pour corriger les vins de Montpellier qui ne pèchent que fort exceptionnellement par une trop grande acidité).

Un grand producteur de la Bourgogne, M. Petiot, ayant remarqué que les marcs de raisins retiennent toujours une forte proportion des principes que l'on rencontre dans le vin, tels que: acide tartrique, tannin, matière colorante, sucre, &c..), a eu l'idée de faire macérer ces marcs dans une eau contenant une proportion convenable de sucre, et de soumettre le tout à la fermentation; il a obtenu de cette façon des produits que des connaisseurs ont même préférés au vin résultant de la fermentation naturelle. Il est même allé plus loin et il a fait servir les mêmes marcs à une 3e., une 4e., & même une 5e. fermentation; et en prenant la précaution d'ajouter chaque fois une proportion convenable d'acide tartrique, il a réussi à obtenir de cette façon des produits des plus convenables, pouvant parfaitement remplacer les vins véritablement naturels.

A côté de ces additions qui à vrai dire ne sont pas des fraudes (à moins que toutefois par exemple un producteur ne vende comme vin de 1re. fermentation le produit d'une 3e. ou d'une 4e. fermentation) viennent se ranger, comme nous l'avons vu plus haut, les véritables falsifications, telles que addition de principes colorants, mélange de cidre ou de poiré, ou encore l'addition de certaines substances ayant pour but de remédier à certaines maladies ou de cacher certaines altérations; parmi ces derniers nous citerons le $SO^3.HO$, dans quelques départements de la France, (le Jura, par exemple), pour prévenir ou guérir certaines maladies du vin, on a l'habitude d'ajouter au moût pendant ou après la fermentation une certaine proportion

d'acide Sulfurique libre ; cette addition est pour le moins un inconvénient, dans ce sens qu'elle induira nécessairement en erreur tout expert appelé à vérifier ou le vin lui-même ou encore le vinaigre que ce vin aura servi à préparer, car tout expert qui constatera dans un vinaigre une quantité de $SO^3.HO$ comme en renferme un vinaigre provenant d'un vin ainsi acidulé, ne manquera pas de considérer ce vinaigre comme fraudé par $SO^3.HO$, quand en réalité cet $SO^3.HO$ a déjà été ajouté au vin ; d'un autre côté $SO^3.HO$ n'est pas un aliment, on n'en rencontre dans aucun des produits de l'économie, sa présence dans le vin est donc, sinon pernicieuse, du moins complètement inutile.

Les vins du Midi sont de plus soumis à un autre traitement ayant pour but de leur enlever une partie de leur matière colorante qu'ils renferment en proportion considérable et de les rendre moins épais, c'est le Plâtrage ; cette opération a pour le vin des résultats peu rassurants, et n'est pas à conseiller : en effet le plâtre que l'on emploie dans ce but est du plâtre calciné, il renferme du $CO^2.CaO$ et du $SO^3.CaO$, 2 composés qui ne resteront pas inertes en présence des matériaux contenus dans le vin ; en effet pour peu que la quantité de plâtre ajoutée au vin soit suffisante, voici ce qui arrivera : le vin renferme en dissolution des phosphates, les uns directement solubles : ce sont les phosphates alcalins, de soude et de potasse, les autres qui ne sont solubles dans le vin qu'à la faveur des acides libres y contenus (acide tartrique libre et proportions variables d'acide acétique), phosphates de chaux et de magnésie) et ce sont justement ces phosphates qui font du vin un aliment ; or le $CO^2.CaO$ contenu dans le plâtre ne tardera pas évidemment à saturer les acides libres contenus dans le vin en formant du tartrate de chaux insoluble (peut-être de l'acétate soluble), ce qui entraînera la pptation nécessaire des phosphates alcalino-terreux ; le vin perd par suite une bonne portion de ses qualités alimentaires ; ce même $CO^2.CaO$ se combine en outre avec la matière colorante en formant une combinaison insoluble dans le vin. D'autre part le sulfate de chaux ppte les phosphates solubles du vin à l'état de phosphate de chaux, ppte également la totalité de la crème de tartre à l'état de tartrate de chaux en formant une quantité équivalente de $SO^3.KO$, &c.... En résumé le plâtrage a donc pour effet de dénaturer complètement le vin ; il ne renferme plus que peu de crème de tartre, plus traces de phosphates alcalins ou alcalino-terreux (il cesse donc d'être un aliment), ne renferme plus d'acides libres, et au lieu de tous ces principes qu'y trouvons-nous ? du sulfate de potasse en quantités très-notables, un peu d'acétate de chaux, or ce $SO^3(HO)KO$ n'est rien moins qu'un aliment, bien au contraire il possède des propriétés purgatives, et il n'est pas rare de trouver des vins plâtrés qui en renferment jusqu'à 12 et même 14 gr. par litre, de véritables vins purgatifs par conséquent. Le ministre de la guerre a fixé à 4 gr. ‰ le maximum de $SO^3.KO$ que puisse renfermer un vin destiné aux usages de l'armée, et M. Poggiale a imaginé dans ce but une liqueur d'un usage très-peu compliqué, liqueur titrée qui permet de reconnaître très-facilement si un vin renferme ou non plus de 4 gr ‰ de $SO^3.KO$; c'est une solution titrée de $Cl.Ba$ dans une eau fortement aiguisée d'HCl acide qui a pour but d'empêcher la pptation des phosphates solubles que

peut renfermer le vin à essayer; cette solution se prépare en dissolvant dans une quantité suffisante d'eau 124g.58 de BaCl, ajoutant ensuite 50 gr. d'HCl pur, puis étendant de manière à avoir 1 litre de liqueur à 15°; 1000 gr. de cette liqueur correspondent exactement à 50 gr. de $SO^3.HO$ monohydraté; 1 gr. représente donc 0.05 de $SO^3.HO$; et 4 cme. 3 de cette solution correspondent exactement à 0.40 de $SO^3.KO$ et devront par conséquent pptér totalement le $SO^3.KO$ contenu dans 100 cme. d'un vin pour que ce dernier soit acceptable pour l'usage de l'armée; si donc on mélange 100 cme. du vin à essayer et 4 c. 3 de liqueur titrée, qu'on filtre ensuite, le liquide filtré ne devra plus donner de ppté par addition de nouvelle liqueur; le ppté qui se forme dans les conditions est du sulfate de baryte pur; les vins naturels non platrés (et non additionnés de $SO^3.HO$) ne donneront avec cette liqueur qu'un louche assez peu apparent.

Les vins consommés à Paris sont généralement sophistiqués; les détenteurs de ces vins savent fort bien utiliser dans ce but les eaux de leurs puits, en ayant soin alors, pour donner au mélange du montant, d'y ajouter de l'eau de vie; ces mélanges sont des plus faciles à reconnaître, car les eaux de Paris renferment des proportions considérables de $SO^3.CaO$, sel qu'il sera facile de retrouver dans un vin ainsi sophistiqué soit à l'aide de BaCl, soit par l'oxalate ammoniaque; d'un autre côté l'alcool incorporé au vin par mélange est également facile à distinguer de celui qui y existe naturellement: pour reconnaître qu'un vin a été rehaussé par de l'alcool, on le verse dans une soucoupe, au-dessus de laquelle on dispose une très petite lampe dont le récipient n'est pas plus grand qu'un dé à coudre, et qui affleure le niveau du liquide; cela fait on allume la lampe et on chauffe le liquide; immédiatement et longtemps avant l'ébullition les vapeurs de l'alcool mélangé après coup s'élèveront et s'enflammeront en formant autour de la mèche une auréole rougeâtre; si l'on répète l'expérience avec un vin naturel, le phénomène de la combustion des vapeurs alcooliques n'apparaît qu'au moment où le vin approche de son point d'ébullition; dans le premier cas l'alcool n'était que mélangé, suspendu dans le vin, dans le second il était incorporé et retenu par la cohésion, force qui ne peut être domptée que par un plus haut degré de chaleur.

Un mot maintenant des *Maladies* ou *Altérations* auxquelles les vins peuvent être sujets. En premier lieu, nous citerons l'acétification partielle qui se manifeste qqfois dans des tonneaux longtemps en vidange, véritable fermentation commençante due à l'action plus ou moins expliquée du Mycoderma aceti; une fois le vin aigri, il n'y a plus guère moyen, comme nous l'avons vu plus haut, de le corriger; mais si cette altération ne peut être amendée, on peut du moins la prévenir, et cela en garantissant aussi complètement que possible le liquide alcoolique contre l'action de l'air, on y arrive avantageusement en recouvrant le vin d'une couche mince d'huile d'olives qui en se répandant uniformément à sa surface empêche toute action de l'air; — Les vins blancs, peu riches en principes astringents, peuvent en outre devenir gras et filants, maladie qui est due à la présence

d'un principe albuminoïde, la Glïadine; il est prudent, si l'on veut prévenir une altération plus profonde, de remédier le plus promptement possible à cet état maladif à l'aide d'Écorces ou de Copeaux de chênes, ou par addition pure et simple de Tannin.

Les Vins éprouvent aussi qqfois un changement de Couleur, altération qui est irrémédiable. — Enfin dans les Vins trop pauvres en alcool, et qui pour cette raison renferment une proportion plus ou moins considérable de principe fermentescible, ce dernier peut provoquer une altération, véritable fermentation de la Crème de tartre, altération qui se reporte particulièrement sur l'acide tartrique et laisse la potasse à l'état de liberté; cette décomposition qui donne toujours au vin une saveur détestable commence ordt par la partie inférieure du tonneau; aussi faut-il, dès qu'on s'en aperçoit, se hâter de soutirer le vin menacé d'une pareille altération.

Ajoutons encore qu'on arrive sûrement à prévenir l'aigrissement du vin en le chauffant pendant 5 à 6h: à 60°; dans ces conditions il y a destruction complète des Mycodermes; et un vin même médiocre peut, après cette précaution, rester sans altération en perce jusque pendant 6 mois.

Par distillation du vin on obtient l'Alcool.

On emploie dans la pharmacie l'alcool à 3 états de concentration, selon qu'il doit dissoudre des substances extractives ou résineuses. L'alcool à 60° centigrades (22° Cartier) sert pour la dissolution des matières extractives; l'alcool à 80° % (30° C.) pour la dissolution des matières gommo-résineuses ou oléo-résineuses; enfin l'alcool à 90° % (36° C.) pour la dissolution des résines proprement dites, des huiles grasses ou volatiles.

Les Alcools du Commerce proviennent le plus souvent de toute autre source que le vin; ainsi on fait de l'alcool avec la pomme de terre, la Betterave, le riz, les Grains en général, le manioc, &c..., tous ces alcools ne provenant pas du vin, renferment toujours en dissolution certaines huiles essentielles ou autres produits étrangers qui ou bien préexistaient dans la plante ou la partie de plante de laquelle on les a retirés, ou bien se sont développés pendant la fermentation; produits étrangers dont l'alcool est réellement difficile à débarrasser complètement et qui lui donnent toujours une odeur et un goût plus ou moins désagréables.

En pharmacie on ne doit rigoureusement employer qu'une dissolution d'alcool absolu dans de l'Eau; pour reconnaître si un Alcool commercial renferme de ces huiles essentielles à odeur plus ou moins agréable, on profite de la fixité relative de ces produits étrangers, on verse quelques gouttes de l'alcool en question dans le creux de la main, puis quand l'alcool proprement dit est évaporé par la chaleur de la main, on frotte les 2 mains l'une contre l'autre, de manière à déterminer la volatilisation du résidu, (si résidu il y a) dont il sera (aussi) ensuite facile de reconnaître l'odeur particulière. On peut aussi verser qques gouttes de l'alcool suspect sur du papier joseph, puis faciliter l'Évaporation de l'alcool en secouant le papier dans l'air; l'huile essentielle restera en dernier lieu, et son odeur sera parfaitement perceptible à un certain

moment de l'Évaporation. — L'alcool de Betteraves additionné de $SO^3.HO$ Concentré donnera après refroidissement une Coloration rosée plus ou moins intense.

Un Alcool de vin Cognac ne devra pas se troubler ni même donner de louche appréciable, quand on l'étend d'eau distillée auquel on y dissout du $SO^3.HO$ Concentré.

Vingtième Leçon (du 5.2.67).

Pour reconnaître dans un alcool Commercial la présence des huiles essentielles qui l'accompagnent toujours quand il provient d'une source autre que le vin et qu'il n'a pas été soumis à une purification suffisante, on se Contente 2 ȝ fois de l'étendre d'eau, de cette manière on met un peu plus en évidence l'odeur et surtout la saveur que Communiquent à l'alcool ces substances volatiles étrangères.

Mais un moyen bien plus sûr dont l'idée est due à Mollnar, Consiste à additionner 30 gr. d'alcool suspect de 0,20° ou de 0.30 gr de KO.HO, d'évaporer ensuite le tout au 1/8 environ de son volume, au bain-marie bien entendu; puis après refroidissement Complet on sature la KO.HO au moyen de $SO^3.HO$ moyennement étendu; de cette manière, la potasse Caustique ayant formé une véritable Combinaison avec les huiles essentielles que pourrait Contenir l'alcool, ces dernières sont restées Comme résidu de l'Évaporation; mais la Combinaison ayant été ensuite détruite par addition de $SO^3.HO$ ces substances plus ou moins volatiles ont été de nouveau mises en liberté et de cette façon leur odeur caractéristique étant plus Concentrée et n'étant plus masquée par la présence de l'alcool, devient des plus faciles à Constater au point de pouvoir déterminer sûrement quelle est l'origine de l'Alcool en Question.

L'auteur de ce procédé croît même que la potasse Caustique employée concurremment avec du Charbon peut servir à débarrasser Complètement de tous principes étrangers les alcools provenant d'une source quelconque autre que le vin, et à les obtenir de bon goût.

SHO^4 peut également servir à reconnaître Certaines autres falsifications auxquelles sont souvent sujettes des eaux de vie alimentaires, le Rhum par exemple; cette eau de vie ne doit être réellement que le produit de la distillation du suc de Canne préalablement soumis à la fermentation. or il est rare de trouver dans le Commerce le Rhum véritable qui le plus souvent y est remplacé par toutes autres eaux de vie qu'on a additionnées de différents acides organiques tels que les acides butyrique, valérianique qui ont la propriété de leur Communiquer à la longue une odeur en tout Comparable à l'odeur du Rhum. Pour reconnaître si la liqueur qu'on a sous la main est ou non du Rhum véritable, il suffit d'en mélanger 10 cmc: avec 3 cmc. de $SO^3.HO$ Concentré dans un flacon bouché à l'émeri; après refroidissement on débouche le flacon; si c'est du rhum imité, toute odeur aura disparu, si au Contraire c'est du rhum véritable, l'odeur se maintient dans son intégrité.

Pour reconnaître si un alcool provient ou non des pommes de terre, si par Conséquent il renferme ou non de l'alcool amylique, on en prend 2p: qu'on additionne de 2p: d'acétate de potasse et de une partie de $SO^3.HO$; on introduit le tout dans une Cornue munie de

son récipient et on distille ; si l'alcool renferme de l'alcool amylique, ce dernier se transformera dans ces conditions en éther amyl-acétique et se retrouvera sous cet état dans le récipient, facile à reconnaître à son odeur caractéristique, un peu concentrée peut-être, de poires.

Si l'on remplace l'acétate par un butyrate quelconque, on obtiendra dans les mêmes conditions du butyrate d'amyle reconnaissable à son odeur de rhum bien caractéristique.

Le Kirsch de son côté est aussi souvent falsifié ou plutôt remplacé par un mélange de 3/6 et de l'eau de laurier-cerise, fraude qui a déjà occasionné des intoxications, ce mélange renfermant des proportions bien plus considérables de HCy que le Kirsch véritable qui n'en contient que des traces ; il suffira donc, pour reconnaître cette fraude si dangereuse, de doser la richesse du Kirsch en CyH, soit au moyen de la liqueur titrée de NO^5. AgO, soit à l'aide de la solution de SO^3. CuO.

L'alcool commercial peut aussi renfermer une plus ou moins forte proportion d'alcool de betteraves ; on arrive facilement à reconnaître la présence de ce dernier (dût-il n'y être que pour 1/3 seulement) en étendant l'alcool suspect de $SO^3.HO$ concentré ; en opérant ce mélange au-dessus d'une feuille de papier blanc, on observera, en cas de présence d'alcool de betteraves, une couleur rosée des plus manifestes.

Reste à constater le degré de concentration de l'Alcool ; on se servira dans ce but de l'Aréomètre Centésimal de Gay-Lussac, dont l'usage est des plus commodes et donne les renseignements les plus précis, à condition toutefois d'opérer toujours la constatation à la même température (soit de 15°) ; car il est évident que l'alcool étant d'une dilatabilité considérable, sa densité éprouvera une diminution énorme la température augmentant ; il en résulte qu'un alcool observé à des températures différentes indiquera un degré d'autant plus élevé, une richesse alcoolique d'autant plus considérable que la température sera plus élevée ; il est donc dans l'intérêt de l'acheteur de peser son alcool à une température constante de peur de lui trouver plus d'alcool anhydre qu'il n'en renferme réellement. ainsi, par exemple, un alcool qui à 4° indiquerait 44° en indiquerait 49° à la température de 15°.

L'alcool par oxydation se transforme en acide acétique ; le vin par oxydation donne du **Vinaigre**. on emploie deux sortes de vinaigres le vinaigre blanc et le vinaigre rouge, tout vinaigre ne doit donc être autre chose que du vin ayant subi une fermentation, et dont l'alcool s'est transformé en acide acétique.

On sait depuis un temps immémorial que du vin auquel on fait subir une longue exposition à l'air, finit par aigrir ; cette acétification du vin a été pendant longtemps un phénomène assez mal interprété :

Lavoisier et autres admettaient simplement l'action directe de l'O de l'air ; plus tard on a trouvé deux instants dans le phénomène de l'acétification, dans un premier instant, on admettait la formation de l'aldéhyde qui seulement alors dans un 2d instant se transformerait en acide acétique. Ce n'est que depuis les travaux tout récents de Mr Pasteur que le phénomène de l'**Acétification** a trouvé une solution suffisante ; on sait aujourd'hui que l'oxydation de l'alcool du vin

n'est pas une oxydation directe, mais qu'elle se fait par l'intermédiaire d'une plante microscopique dont l'organisation est des plus simples et qui est formée par une agglomération de corpuscules globuleux dont le diamètre s'élève à peine à 0.0015 de mmètre; mais corpuscules dont le développement se fait avec une rapidité extraordinaire, étant donné des conditions à ce favorables; cette plante a la propriété de condenser l'O et de le transmettre ensuite à l'alcool pour l'acétifier. Cette transformation a lieu aussi longtemps qu'il y a de l'alcool dans le liquide au sein duquel le mycoderma s'est développé; mais une fois que ce liquide ne renferme plus d'alcool à acétifier, une nouvelle action s'établit; l'O condensé par le mycoderme ne trouvant plus d'alcool à brûler, reporte alors son action comburante sur l'acide acétique déjà formé de manière à le transformer en CO^2 et en eau; il est donc important pour le fabricant de vinaigre de saisir le moment où la fermentation acétique est complètement terminée, aussi a-t-on l'habitude pour empêcher cette destruction trop radicale, d'ajouter une certaine proportion d'alcool à un moment donné par l'expérience.

L'action du Mycoderma aceti n'a lieu qu'à la surface du liquide générateur; ce n'est donc pas par sa substance propre que la Mère de Vinaigre agit dans le phénomène de l'acétification puisqu'elle constitue un dépôt au fond du vase; elle n'agit que par les germes de mycodermes qui peuvent s'y rencontrer, germes qui viennent se développer ne tardent pas à gagner la surface et à servir d'intermédiaires entre l'alcool du liquide et l'O de l'air.

Voici comment on peut, par un procédé des plus commodes dûs à M. Pasteur, se procurer avec la plus grande facilité de cet être agissant, de ce mycoderme: on fait bouillir pendant 1/2 heure 30 à 40 gr: de levûre de bière dans 100 gr: d'eau, en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore; on filtre ensuite et on ajoute à la liqueur 1 ou 2 p: d'acide acétique et 3 à 4 p: d'alcool; on abandonne le mélange dans un endroit modérément chauffé, et on ne tardera pas à voir se développer à la surface un voile mince, blanc (fleurs de vinaigre) dû à la multiplication du mycoderme et dont il suffit de placer un petit fragment dans un liquide alcoolique pour en déterminer l'acétification complète; procédé qui permet à tout chacun de fabriquer de bon vinaigre avec de bon vin.

On ne doit employer pour les usages de la pharmacie que des vinaigres provenant de vins, et qui doivent par suite renfermer les mêmes principes que le vin (sauf l'alcool qui est remplacé par de l'acide acétique); de plus on doit employer de préférence les vinaigres blancs (vinaigres d'Orléans sont les plus estimés), les vinaigres rouges étant trop souvent fabriqués de toutes pièces et colorés avec des roses trémières ou du Fernambouc.

L'essai du vinaigre a pour but ou se propose 1° de constater et de déterminer la quantité d'acide acétique réel contenu dans le vinaigre à essayer; 2°, de rechercher la proportion de matière extractive (proportion qui naturellement doit être à peu près la même que pour les vins) et la nature de cette matière extractive, de ce résidu de l'évaporation; évaporation qui se fait au bain-marie dans une capsule préalablement tarée.

Les vinaigres sont frelatés de différentes manières ; on peut y rencontrer des acides minéraux, acides SO^3HO, $-HCl$, $-NO^5HO$ souvent même de l'acide tartrique ; d'un autre coté, pour les rendre meilleur marché, il se peut qu'on les ait mélangés à des eaux sures d'amidonniers, ou à d'autres produits de peu de valeur tels que Bière aigrie, Cidre, Poiré aigris (soit par négligence dans la Conservation soit par acétification intentionnelle) ; dans ces derniers cas, pour leur donner du montant, on a l'habitude d'y ajouter des Substances âcres, telles que le poivre, la racine de pyrèthre, les semences de Daphne ou surtout le poivre de Cayenne. D'autrefois on y ajoute du vinaigre de Bois qui, s'il n'a pas subi au préalable une purification complète, renferme toujours une foule de substances étrangères (matières goudronneuses, empyreumatiques, SO^3HO, SO^2 provenant de la réduction de SO^3HO par les résidus charbonneux), et dont l'usage, dans ce cas, devrait donc être complètement prohibé.

Comme on ne doit employer en pharmacie ni vinaigre obtenu par le procédé Schützenbach, ni vinaigre provenant de la distillation du Bois, il faudra tout d'abord rechercher dans un Vinaigre à essayer la présence de la crème de tartre ; à cet effet on évapore le vinaigre au 1/8 ou au 1/10 de son volume, et par refroidissement on devra observer des cristaux de crème de tartre ; ou encore on évapore le vinaigre à sec au bain-marie, on reprend le résidu par de l'alcool qui dissoudra toutes les autres matières extractives à l'exception de la Crème de tartre qui par Calcination fournira du CO^2, KO. Pour reconnaître dans un vinaigre la présence de la crème de tartre on peut encore faire bouillir le résidu de l'Évaporation avec du Fe^2Cl^3 en présence d'un excès de $KO.HO$; la crème de tartre, s'il y en a, formera dans ces Conditions du tartrate ferrico-potassique, et en filtrant la liqueur, il suffira de la traiter par du AmS qui donnera dans ce cas un ppté noir de FeS.

Si un vinaigre ne renferme pas de crème de tartre, il peut renfermer du malate acide de chaux et de l'acide malique provenant de Cidre ou de poiré ; on pourra pour reconnaître cette fraude se contenter de rechercher la richesse du vinaigre en sels de chaux ; il suffira pour cela de traiter ce vinaigre par de l'oxalate ammonique ; s'il ne renferme pas d'acide minéral libre, l'acide acétique y renfermé n'empêchera pas la pptation de l'oxalate de chaux dont on pourra apprécier très facilement la proportion. Mais cet oxalate de chaux ainsi ppté peut provenir d'une source autre que le malate acide de chaux ; le vinaigre en effet peut provenir d'un vin ayant subi l'opération du plâtrage, et dans ce cas il renfermera non plus de la crème de tartre mais du SO^3KO et même du SO^3CaO

Pour reconnaître si un vinaigre renferme de l'acide sulfurique à l'état de Sulfates Solubles, on ne pourra pas se contenter de le traiter par BaCl ; car ce sel pptera tout aussi bien le SO^3HO libre que les Sulfates (d'ailleurs une addition de SO^3HO même en faibles proportions se reconnaît très facilement au goût ; un tel

vinaigre est irritant, acerbe; il agace les dents dont l'émail semble au contact de la dent, langue, rugueux, âpre. du reste il est bon de se rappeler que tout vinaigre de vin non frelaté donne avec les sels de baryte un léger trouble floconneux; s'il y a ppté abondant, reste à constater s'il est dû à de l'acide libre ou à des sulfates; dans ce but on reprendra le résidu de l'évaporation par de l'alcool qui laisse à l'état insoluble tous les autres sulfates que $Ca O \cdot SO^3$ et $MgO \cdot SO^3$, en dissolvant au contraire avec la plus grande facilité le $SO^3 HO$ libre s'il y en a; la solution alcoolique filtrée est ensuite évaporée au bain-marie et après addition préalable de $NO^5 HO$ ou d'eau, dans le but d'empêcher la formation d'acide sulfovinique; le résidu de l'évaporation lente donnera, s'il renferme du $SO^3 HO$, un ppté abondant avec les sels de baryte. Reste à démontrer que ce ppté est bien du $SO^3 BaO$; si l'on peut se procurer une proportion suffisante de ce ppté, on l'essaiera au chalumeau ou sur une lame de platine; si l'on peut disposer d'une quantité pondérale de ce ppté, on en réduira une portion sur du charbon et au chalumeau en présence d'une petite quantité de $CO^2 NaO$; en soufflant ensuite sur l'endroit du charbon chauffé, on déterminera grâce au CO^2 contenu dans l'haleine humide une décomposition du BaS qui s'est formé dans ces conditions et un dégagement de HS dont l'odeur sera des plus convaincantes. — ou ce qui vaut mieux, on opère dans un tube la réduction du $SO^3 BaO$ ainsi ppté soit au moyen du C soit à l'aide du gaz H; un courant ultérieur de CO^2 décomposera ensuite le sulfure ainsi formé en donnant du HS que l'on pourra recueillir dans une solution de cuivre ou de plomb, de manière à obtenir un ppté brun noirâtre ou noir de CuS ou de PbS.

Un autre moyen de reconnaître la présence de $SO^3 HO$ libre dans un vinaigre consiste à évaporer dans une capsule un mélange de vinaigre et d'eau sucrée, en ménageant le feu vers la fin de l'opération pour ne pas amener la caramélisation; si l'on trouve le sucre carbonisé on peut affirmer que le vinaigre contenait du $SO^3 HO$; d'ailleurs une opération comparative faite avec du vinaigre pur permettra de mieux se prononcer. — Mr Bottger a conseillé le $CaCl$ qui ne décompose pas les faibles traces de sulfates contenues dans les vinaigres naturels, mais qui ppte abondamment surtout à l'ébullition par $SO^3 HO$ libre.

Pour reconnaître dans un vinaigre la présence de HCl libre, on le distille pas tout à fait jusqu'à siccité et le produit de la distillation devra, si présence de HCl, donner avec $NO^5 AgO$ un ppté blanc, insoluble dans les acides concentrés, soluble dans Amo. — S'il y a présence de $NO^5 HO$ dans le vinaigre, cet acide se trouvera également dans les produits de la distillation et donnera en présence de $SO^3 HO$ et de Cu et sous l'influence d'une élévation de température un dégagement de vapeurs rutilantes reconnaissables à leur couleur, jouissant d'ailleurs de la propriété de donner avec une dissolution de

$SO^3.FeO$ une coloration brun-noir d'autant plus intense que les quantités de NO^4 dégagées seront plus considérables. On peut d'ailleurs aussi saturer directement le vinaigre par du CO^2KO et évaporant ensuite à siccité on devra obtenir un sel qui fuse sur le charbon et qui traité par un mélange de $SO^3.HO$ concentré et de solution saturée de $SO^3.FeO$ pur donnera une coloration fleur de pêcher penchant plus ou moins vers la couleur brune, réaction caractéristique pour les nitrates.

La présence d'un acide minéral quelconque pourra enfin être décelée par la fécule que ces acides transformeront à la faveur de l'ébullition en dextrine, puis en glucose qui n'est plus colorable en bleu par l'iode; un vinaigre dont toute l'acidité est due à $C^4H^4O^4$ ne transformera jamais le principe amylacé en glucose, quelque longtemps que l'on prolonge l'ébullition.

L'acide tartrique ajouté se reconnaît en évaporant le vinaigre au 1/4 puis traitant par le KCl qui donnera un ppté de crème de tartre en cas de fraude par l'acide tartrique; pour découvrir la présence de l'acide oxalique, on sature le vinaigre par de l'Amo et on traite ensuite par CaCl.

Pour reconnaître les matières ajoutées dans le but de donner de l'âcreté au vinaigre, on évapore au 1/10 et on reprend par de l'eau; la solution aura une saveur âcre, irritante, tandis que l'extrait du vinaigre non frelaté est presque inerte en tant qu'action sur l'organe du goût. De plus en cas de fraude, cet extrait appliqué sur les lèvres ou sur la joue produira une rubéfaction évidente. Enfin on peut encore comparer ces deux sortes de vinaigre au point de vue des quantités d'alcali nécessaires pour les saturer: ainsi un vinaigre qui doit toute sa force à l'acide acétique perdra toute son activité par la saturation; un vinaigre au contraire rendu âcre par addition de matières excitantes conservera toujours après saturation par un alcali ses qualités spéciales et une partie de sa force.

Vingt-et unième Leçon (7. 32. 67/.)

Avant de passer au dosage de la quantité réelle d'acide acétique contenu dans un vinaigre, quelques mots encore des différents vinaigres autres que le vinaigre de vin que l'on rencontre dans le commerce.

En Allemagne, où le vin est rare, on fait le vinaigre avec des eaux de vie de qualité inférieure; le procédé Schützenbach, reposant sur l'oxydation de l'alcool à la faveur de la multiplicité des surfaces, y est très employé. Il consiste à remplir de copeaux de hêtre bien secs des tonneaux percés latéralement de petits trous pour faciliter l'accès de l'air, et fermés à leur partie supérieure par un fond également percé de trous. C'est sur ce fond qu'on fait arriver lentement de l'alcool étendu d'eau; cet alcool vient à mouiller les copeaux et présente ainsi une grande surface à l'O de l'air; si un premier passage sur les copeaux ne suffit pas, on ajoute une faible quantité d'alcool étendu et on reverse le liquide sur les copeaux; pour que l'acétification se fasse promptement il faut que la température du local soit de 25° à 30°. Ce procédé peut s'exécuter en petit et fournir un très bon vinaigre; 20 p. d'alcool à 75° sont étendues à cet effet de 120 parties d'eau. (il va sans dire que le vinaigre ainsi

obtenu n'a pas le bouquet particulier des Vinaigres de vin et n'est que de l'acide acétique étendu.

Une troisième sorte de Vinaigre se fabrique par distillation du Bois, procédé très-ancien et qui était déjà Connu du temps de Pline. Le produit brut de la distillation sèche du bois est un liquide noir très-chargé de produits goudronneux et empyreumatiques ; une première rectification le débarrasse déjà de la majeure partie de ces impuretés. Ce nouveau produit est ensuite saturé par de la Craie, et comme l'acétate Calcique n'est pas assez fixe pour pouvoir supporter sans altération l'opération de la fritte, on le décompose par du $(SO^3. CaO)$ $SO^3 NaO$, de manière à obtenir du $SO^3 CaO$ fort peu soluble et de l'acétate de soude soluble ; après repos on décante la dissolution d'acétate de soude qui est ensuite évaporée à sec et soumise à la fritte ; cette évaporation ou plutôt cette fritte demande à être Conduite avec de Certains ménagements, car si la température doit être suffisante pour amener la destruction Complète des substances goudronneuses elle ne doit pas dépasser Certaines limites au-delà desquelles l'acétate pourrait fort bien éprouver une destruction plus ou moins avancée. On reprend par l'eau le produit de la calcination et par Cristallisation de la solution filtrée on obtient de l'acétate sensiblement pur que l'on décompose ensuite par $SO^3 HO$ dans un appareil distillatoire muni de son récipient. Le produit de la distillation suffisamment étendu d'eau Constitue le vinaigre de Bois.

Ce vinaigre qu'on peut être appelé à examiner ou qui peut avoir été mélangé à du vinaigre vrai, peut renfermer 1°, du SO^2 provenant d'une réduction possible de SHO^4 dans la décomposition de l'acétate ; 2°) Dans cette même distillation il peut y avoir eu des projections, le produit distillé peut donc renfermer du $SO^3 NaO$, ou de l'acétate de soude ; 3°, il peut renfermer également de SO^3, HO libre entraîné ;

4°) Toujours par suite de fabrication, et sans qu'il y ait fraude réelle, le vinaigre de Bois peut renfermer de l'acide Arsénieux dont la présence heureusement a pu y être Constatée à temps (AsO^3 dont voici l'origine : le $SO^3. HO$ employé pour la décomposition de l'acétate, est ordt un acide français, c.à.d. obtenu par oxydation du S provenant de pyrites arsénifères ; le Sulfure d'arsenic qui accompagne ce soufre se transforme en présence de NO^4 en AsO^3 rarement en AsO^5, produits oxydés qui accompagnent ensuite $SO^3. HO$; or un pareil SHO^4 mis en présence d'un acétate donnera (par réaction de l'acide de l'arsenic sur l'acétate) un Corps particulier, le Cacodyle, très-volatil et qui passera à la distillation avec l'acide acétique ; ce cacodyle peut ensuite sous l'influence prolongée de l'O de l'air repasser à l'état d'AsO^3).

5°) Enfin il se peut que des fraudeurs peu délicats pour pouvoir étendre davantage ce produit, y mélangent, pour en relever la densité, des proportions variables de matières salines, $SO^3. NaO$ ou $C^4H^3O^3. NaO$.

Et d'abord un vinaigre de bois pur soumis à l'Évaporation ne devra pas laisser de résidu ; si résidu il y a, il sera facile de Constater la nature et les propriétés ou les proportions du Résidu fixe ; si ce résidu

donne avec BaCl un ppté insoluble dans les acides, on pourra comme ci-dessus rechercher si ce ppté est dû à du $SO^3.HO$ libre ou à un sulfate.

Reste à y rechercher la présence de SO^2; l'odeur ne pourra pas dans ces conditions donner d'indication certaine, l'odeur de SO^2 étant complètement masquée par la présence de l'acide acétique. Mieux vaut se servir dans ce cas de certains acides minéraux produits indirects d'oxydation et dont les termes inférieurs d'oxydation ont une couleur différente de la couleur de l'acide ou de ses sels ; ainsi le chromate ou le bichromate de potasse qui sont le premier jaune le second rouge orangé se transformeront sous des influences réductrices (comme SO^2) en Cr^2O^3 qui donne une solution verte ; le permanganate et le manganate de potasse qui sont le premier violet intense, le second vert seront complètement décolorés dans les mêmes conditions, avec formation d'oxyde intermédiaire insoluble Mn^3O^4. Il suffira donc de prendre par exemple qques gouttes de solution de bichromate et d'y ajouter q. s. de vinaigre de bois suspect, si la quantité de SO^2 y (est) contenue est tant soit peu appréciable, la teinte passera au vert ; il pourra arriver cependant si la proportion de SO^2 est trop faible, ou ce qui revient au même, si l'on a employé une trop forte proportion de bichromate que la teinte devienne brune au lieu de passer au vert ; c'est que dans ces conditions la réduction étant incomplète, il y a formation de $CrO^3.Cr^2O^3$ qui est brun.

Voici d'ailleurs un réactif bien plus sensible encore pour reconnaître jusqu'aux moindres traces de SO^2 ; c'est du papier joseph imprégné d'un empois d'amidon fait avec une dissolution moyennement étendue d'acide iodique ; ce papier au contact d'une liqueur renfermant des traces seulement de SO^2 ne tardera pas à bleuir d'une façon plus ou moins intense : $5SO^2 + IO^5.HO + 4HO = 5(SO^3.HO) + I$.

Enfin le Vinaigre Radical, quatrième sorte de vinaigre, s'obtient par distillation des acétates métalliques, notamment de l'acétate de cuivre ; il renferme toujours de notables proportions d'acétone, provenant de la décomposition d'une certaine proportion d'acide acétique : $C^4H^3O^3.HO$ $CO^2 + C^3H^3O + HO$. Ce produit donc doit renfermer de l'acétone ; pour s'assurer de la présence de ce corps, on sature par une base de manière à faire disparaître l'odeur de l'acide acétique, tandis que l'odeur caractéristique de l'acétone persiste.

Acétimétrie. Pour doser la quantité d'acide acétique réelle contenue soit dans un vinaigre de vin soit dans tout autre vinaigre, on se sert à cet effet d'une dissolution titrée de $CO^2.KO$ ou de $CO^2.NaO$ préalablement desséché avec soin ($CO^2.NaO$ est préférable au $CO^2.KO$ pour la création d'une liqueur titrée, car il est plus facile de le trouver à l'état de pureté (ou de le purifier, s'il ne l'est pas) que le $CO^2.KO$) ; puis, après s'être assuré que le vinaigre ne renferme pas d'acide minéral, ni même d'acide malique, on en prend un volume déterminé que l'on additionne de quelques gouttes de teinture de tournesol ; on y fait ensuite arriver par petites portions de la solution alcaline titrée à l'aide d'une burette graduée, et on s'arrête au moment où la couleur rouge repasse au bleu ; mais il y a là un écueil et une cause d'erreur

le CO^2 dissous dans la liqueur réagissant sur le bleu de tournesol et maintenant la couleur rouge (rouge vineux à la vérité) alors même que tout l'acide acétique est déjà saturé; on a conseillé de chauffer entre 60° et 80° pour obtenir un départ complet du CO^2 et pouvoir apprécier d'une manière plus rigoureuse le moment où la liqueur alcaline arrive en excès; mais là un autre inconvénient se présente, et en effet, avec quelque précaution que l'on chauffe, on n'empêchera jamais une certaine proportion d'acide acétique de se vaporiser; le plus sûr est de faire 4 ou 5 dosages consécutifs et de prendre ensuite une moyenne; un bon vinaigre sature 0.08 à 0.10 de son poids de CO^2KO sec; un vinaigre de qualité moyenne devra toujours en saturer au moins les 0.06 de son poids.

Pour éviter cet inconvénient que présentent les carbonates en général (difficulté d'appréciation du changement de teinte) inconvénient auquel vient se joindre encore celui de l'effervescence qui peut devenir une cause d'erreur notable par suite des projections qu'elle occasionne toujours, un Anglais a proposé de remplacer les liqueurs alcalines titrées par une solution titrée de saccharate de chaux dont l'emploi est des plus avantageux; ici point d'effervescence, point de dégagement de CO^2, point de coloration rouge vineuse, le sucre qui est mis en liberté par suite de la décomposition du sucrate de chaux est sans action sur la couleur du tournesol, et une fois toute l'acidité du vinaigre saturée, un excès de sucrate ramènera immédiatement la teinte bleue, cette combinaison quoique neutre possédant une réaction alcaline; on pourra d'ailleurs contrôler les indications du tournesol par l'emploi simultané du papier de curcuma qui ne tardera pas à brunir pour peu que le mélange renferme le moindre excès de sucrate.

Pour préparer le saccharate de chaux on ajoute à un sirop de sucre moyennement concentré de la chaux en excès préalablement délitée; on laisse en contact pendant quelques heures en agitant de temps en temps, puis on filtre; toujours à froid, le saccharate de chaux qui est assez soluble à froid, l'étant fort peu à l'ébullition. Cette liqueur est ensuite dosée soit au moyen de $C^4H^4O^4$ concentré, soit par du SO^3HO normal, ou mieux encore à l'aide d'une solution titrée de $C^4H^2O^8$. Sachant que $55^g,55$ de CaO saturent exactement 117 gr. de $C^4H^4O^4$, on amène ensuite la solution de sucrate à un degré de dilution tel que 20 cmc: en correspondent exactement à 1 gr. de $C^4H^4O^4$; la liqueur ainsi préparée, on prendra 10 cc: de vinaigre ou de solution acétique à doser, et on déterminera le volume de solution calcaire qui sera nécessaire pour saturer exactement le $C^4H^4O^4$ y contenu, d'où par une simple proportion on passera à la richesse du vinaigre en $C^4H^4O^4$ réel.

.·. Dans ce dosage il faut évidemment tenir compte de la crême de tartre qui sature aussi une certaine quantité de sucrate de chaux, quantité que l'on détermine en évaporant un poids

de vinaigre égal à celui qui a servi pour l'acétimétrie, à consistance d'extrait, de manière à chasser la totalité de l'acide acétique, reprenant par de l'eau, puis saturant exactement à l'aide d'une solution sucrate de chaux.

Rappelons en passant que le papier de Curcuma ne brunit pas seulement dans toute liqueur alcaline, mais que toute eau renfermant des traces de BoO^3 jouit de la propriété de le colorer en brun (tel est le cas par ex : des eaux minérales provenant de terrains qui se sont formés au sein de la mer ; de nombreuses eaux minérales thermales d'Alsace sont dans ce cas).

L'Ether destiné à l'usage de la pharmacie doit être très pur, parce qu'il sert toujours à l'usage interne. Il ne doit pas rougir le papier de tournesol ; liquide très volatil, il doit, quand on en verse quelques gouttes de la hauteur de la main, se vaporiser en totalité avant d'arriver à terre ; aussi l'emploi de l'Ether est-il des plus dangereux en raison même de sa volatilité et par suite de la propriété que possède la vapeur d'éther de former par son mélange avec l'O de l'air un mélange détonant capable de produire les plus terribles détonations, enfin en raison de sa facile inflammabilité ; sa densité prise à 15° doit être de 0.726 - 0.730 ; il doit bouillir à 35°, et présenter une saveur agréable sans arrière-goût suspect, évaporé dans le creux de la main, il doit donner une odeur des plus suaves.

Il peut renfermer de l'alcool qui peut provenir du mode de préparation (et) ou avoir été ajouté frauduleusement ; de l'eau dissoute à la faveur de l'alcool ; un éther pur devra exiger 10 fois son volume d'eau pour s'y dissoudre complètement ; si moins d'eau suffit pour le dissoudre en totalité c'est un éther contenant de l'eau ou de l'alcool ; il peut avoir été préparé avec un alcool mauvais goût (de betterave ou de garance), un éther évaporé dans le creux de la main, qui ne se volatilise pas immédiatement, mais qui laisse après évaporation une odeur sensible plus ou moins agréable pourra être soupçonné d'avoir été fabriqué avec de l'alcool de mauvais goût ; on arrive encore plus facilement à reconnaître cette impureté en faisant tomber q.ques gouttes de l'Ether sur de l'eau tiède (à 40° ou 50°) ; dans le cas qui nous occupe, l'eau qui reste après évaporation de l'Ether aura non pas seulement une légère odeur éthérée retenue en dissolution, mais encore une saveur très sensible et fort peu agréable due à l'essence contenue dans l'alcool qui a servi à la préparation de cet éther. Si agité avec son volume d'eau l'éther devient laiteux, c'est qu'il contient de l'huile douce de vin. — Enfin l'éther doit être conservé dans des flacons bien bouchés, qui ne doivent pas rester longtemps en vidange, parce qu'il devient facilement acide ; un éther qui se serait fortement acidifié à l'air devra être débarrassé de son acidité par rectification successive sur de la chaux vive puis sur du CaCl.

Le Chloroforme ou Chlorure de Méthyle bichloré peut être considéré aussi comme de l'acide formique C^2HO^3 dans lequel les 3 d'O seraient remplacés par 3 de Cl. Il est g.ralement employé comme anesthésique, c. à d. : pour

diminuer la sensibilité nerveuse, et pour cet usage, il faut qu'il soit d'une grande pureté.
Ce composé est devenu aujourd'hui un produit important; et dont l'industrie s'est emparé, surtout depuis que M. Soubeiran a découvert un procédé de préparation plus pratique; mais comme le produit commercial est le plus souvent d'une pureté fort problématique, que d'un autre côté les nombreux mécomptes qu'ont déjà éprouvés les adeptes de la médecine opératoire dans l'emploi de ce précieux auxiliaire sont sans aucun doute à attribuer à l'impureté du C^2HCl^3 employé, il est indispensable de vérifier d'abord l'état de pureté de son Chloroforme.
A côté de l'éther frauduleusement ajouté le Chloroforme peut renfermer de l'alcool, un produit chloré non étudié, une combinaison de Cl Adegaz olifiant ou chlorure d'élaïle, du Cl libre, des acides HCl ou $C^4H^4O^4$, produits qui pour la plupart exercent évidemment une influence fâcheuse sur l'organisme.
La densité de $C^2HCl^3 = 1.48$; traité par de l'eau dans un tube gradué (on prend ord^t 2 fois son volume d'eau), son volume ne doit pas varier sensiblement, C^2HCl^3 étant presque totalement insoluble dans l'eau, si le mélange apparaissait lactescent, on pourrait conclure à la présence de l'alcool. Le C^2HCl^3 ne doit pas décolorer le papier de tournesol, ce qui indiquerait la présence du Cl libre, ni le rougir, ce qui serait une preuve d'acides libres; si le papier bleu rougit, pour reconnaître la nature de cet acide, on le traite par du $NO^5.AgO$ qui donnera un ppté blanc d'acétate d'argent soluble à l'ébullition, ou de AgCl insoluble à chaud comme à froid mais soluble dans l'AmO. — Pour constater la présence de l'alcool on le traite par un mélange de $SO^3.HO$ et de bichromate; s'il y a de l'alcool il agira comme corps réducteur transformera le bichromate rouge en $(SO^3)^3Cr^2O^3$ qui est vert.
Du C^2HCl^3 renfermant un corps chloré volatil noircira si on le mélange avec son volume de (C^2HCl^3) SO^3HO concentré.
Enfin s'il renferme du chlorure d'élaïle, il donnera, par mélange avec volume égal au sien de solution alcoolique de KO.HO une réaction assez vive, une effervescence, une espèce de boursouflement, dû au dégagement de ce chlorure d'élaïle.
Un moyen très sensible pour reconnaître la pureté du C^2HCl^3 a été indiqué par M. Roussin; c'est l'emploi du Nitrosulfure de fer qui est insoluble dans C^2HCl^3, mais soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'esprit de bois; en se dissolvant il donne au produit une couleur d'autant plus foncée que le C^2HCl^3 renferme plus de matières étrangères. On prépare ce réactif en mélangeant 2 dissolutions, l'une de $NO^3.KO$, l'autre d'AmS puis ajoutant du $FeSO^4$ de telle sorte que la solution reste alcaline; on porte à l'ébullition et on évapore au bain marie à siccité; le résidu est traité par l'éther alcoolisé, filtré et amené à cristallisation; ces cristaux de nitrosulfure de fer sont lavés avec de l'eau ammoniacale, puis desséchés; ils sont très-peu stables et ne se conservent guère au delà de 2 jours. Suivant M. Roussin la formule de ce composé est $FeS, NO^2, Fe^2S^3, NO^2, HS$ (?).

2me Partie.
Substances tirées du règne animal
I. Animaux Entiers.
Cantharides: Cantharis vesicatoria Geoffroy
Meloe Vesicatorius Linneé
Insecte Coléoptère.
Cloportes des Caves: Oniscus asellus
(armadille); " Armadilla
Crustacés isopodes
Cochenille: Coccus Cacti L. insecte
hémiptère femelle
Escargot des Vignes: Helix pomatia L.
Mollusque gastropode
Grenouilles: Rana esculenta L.
Reptile batracien.
Huitre Commune: Ostrea edulis L.
Mollusque acéphale
Kermès animal: Coccus Ilicis. Insecte
hémiptère. femelle.
Sangsue médicinale: Hirudo medicinalis.
Annelide hirudinée.
II. Parties d'Animaux
Castoréum (dans les poches qui accompagnent les organes Génitaux du Castor Fiber L. Mammifères; ordre des Rongeurs.
Civette: Matière sécrétée par le Viverra Civetta L. et par le V. Zibetha, deux Mammifères Carnassiers digitigrades.
Colle de Poissons: Ictyocolle - de la vessie aérienne de l'accipenser Huso L. poisson chondroptérygien sturionien
Corail rouge: Isis nobilis Pallas; Corallium rubrum Lamk. - Zoophytes rayonnés Axe Calcaire.
Corne de Cerf: Cervus elaphus L. Bois de Cerf ou Andouillers: Mammifères ruminants à Cornes Caduques.
Concrétions Calcaires de l'Ecrevisse: Astacus fluviatilis Fabr: Crustacé décapode -
Eponge fine: Spongia officinalis L. Zoophytes Spongiaires.
Musc: Matière sécrétée dans une poche qui accompagne l'organe mâle du Moschus moschiferus L. Mammifère ruminant.
Seiche ou Sèche: Sepia officinalis L: Mollusque Céphalopode. Coquille interne dite Os de Seiche ou Sèche -

Vingt-Deuxième Leçon
(12 Février 1867)

Deuxième Partie.
§ 1er. Animaux Entiers.

On connait plusieurs espèces de Cantharides; celle qui doit être employée en Pharmacie est le Meloë Vesicatorius L. cet insecte vient s'abattre en grande abondance aux mois de Juin & de Juillet sur les frênes, seringats, &c... c'est alors qu'on les récolte & cela le matin avant que la rosée ne se soit dissipée profitant de ce que l'humidité les empêche de voler.

Mais ce n'est pas tout de les récolter, il faut aussi pourvoir à leur conservation et les préserver contre les nombreux ennemis qui se nourrissent de leur substance et qui s'acharnent surtout contre le principe actif des Cantharides, la Cantharidine; et tout d'abord il faut les mettre à mort; différents procédés ont été employés jusqu'ici pour arriver à ce résultat: tantôt on les soumet à une température suffisamment élevée, tantôt on les asphyxie par l'essence de térébenthine il est plus avantageux et moins barbare de se servir dans ce but de chloroforme, d'éther, ou mieux encore de benzine; la benzine sert de plus à assurer leur conservation; si en effet après les avoir tuées et convenablement desséchées à l'étuve, on les introduit dans des bocaux en verre dans lesquels on verse en même temps quelque peu de benzine (qu'on a soin de remplacer de temps en temps à mesure de son évaporation), il ne pourra pas en aucune façon y exister aces nombreux insectes, ennemis acharnés du principe actif de la Cantharide.

On devra rejeter les Cantharides déjà pulvérulentes, représentant plus que des fragments d'élytres, dépieds et dont le corps a déjà subi une destruction partielle plus ou moins avancée; on doit également se garder d'acheter de la poudre de Cantharides, car elle est souvent mélangée à de la poudre d'Euphorbe, fraude qu'il est pour ainsi dire impossible de reconnaître.

On humecte quelquefois les Cantharides avec de l'Eau pour en augmenter le poids; un séjour à l'étuve suffira pour déceler cette fraude; après dessiccation la Cantharide devra fournir 0.50% de Cantharidine. Ne pas confondre les Cantharides avec le Litta Syriaca, insecte notablement plus petit, ou bien avec le Cetonia aurata ou Cerf-volant doré qui est plus large et plus court.

La Cochenille est la femelle du Coccus Cacti qui se trouve principalement au Mexique où elle se présente réunie en grande abondance sur les feuilles de divers Nopals; cet insecte est dépourvu d'ailes, le mâle seul est ailé. Différents autres Coccus (Coccus ilicis, C. laccae, C. ficus) fournissent aussi des produits analogues à la Cochenille mais beaucoup moins riches en Carmin.

D'ailleurs la Cochenille elle même ne fournit pas déjà une si forte proportion de Carmin; et quand on songe à l'énorme consommation qui s'en fait, quand on pense ensuite que pour faire 1 Kg. de Cochenille il faut 140.000 de ces petits insectes....

Dans les pays où ces Cactus viennent en grande abondance, la récolte de la Cochenille se fait à certaines saisons; l'insecte récolté on le tue soit à l'aide de l'Eau chaude ou même bouillante soit en plaçant la Cochenille fraîchement récoltée sur des plaques métalliques modérément chauffées. Par le premier procédé on obtient la Cochenille noire qui se présente sous forme de petits corps orbiculaires, anguleux, ridés, de 0.002 environ de diamètre; on distingue entre les rides de faibles restes d'un enduit blanchâtre; les parties saillantes sont noirâtres ou d'un rouge brun; la poudre est d'un rouge cramoisi qui brunit au contact de l'air. Si l'on fait détremper les grains de Cochenille dans de l'eau, ils se gonflent, deviennent ovoïdes, bombés d'un côté et aplatis ou concaves de l'autre. La Cochenille que l'on obtient par le second procédé ou Cochenille grise est plus estimée, elle diffère de la précédente par un enduit grisâtre, adhérent à toute la surface des grains, dont le reflet est argenté ou jaspé, dont la poudre moins foncée prend au contact de l'eau une teinte moins vive. On essaie qq fois de donner à la C. noire l'enduit micacé caractéristique pour la grise, on se sert de talc dans ce but de margarine ou d'acide margarique; pour reconnaître cette fraude, il suffit de mettre la Cochenille suspecte à gonfler dans de l'Eau chaude; si l'enduit qui la recouvre est naturel, il y restera adhérent, si au contraire il est factice et constitué par un corps gras, il ne tardera pas à entrer en fusion et à disparaître. La Cochenille ainsi gonflée on pourra ensuite reconnaître à l'aide du microscope si elle est véritablement constituée par un insecte muni de 3 paires de pieds.

Une 2ème espèce de Cochenille bien inférieure, mais aussi beaucoup plus rare dans le Commerce est la Cochenille sylvestre qui se présente en grains

III. Principes et Produits immédiats:

a/ Graisses

1/ Axonge ou Graisse de Porc
Saindoux extrait de la Panne (Epiploon) du Sus Scrofa L., mammifère pachyderme.

2/ Blanc de Baleine ou Cétine, corps gras cristallisé extrait de l'huile du Cachalot ou Physeter Macrocephalus L. – Cétacés.

3/ Cire des Abeilles: Apis mellifica L. Insecte hyménoptère.
Cire jaune
Cire blanche, blanchie par l'action simultanée de l'eau, de l'air et de la lumière.

4/ Beurre, corps gras extrait du Lait de Vache.

5/ Huile de foie de Morue, extraite du foie du Gadus Morrhua L. famille des Gadoïdes.
On doit préférer les huiles blondes ou légèrement ambrées qui proviennent de la fusion des foies récents à une chaleur inférieure à +100° C.
Rejeter les huiles blanches décolorées par un agent chimique, peu propres à l'usage médical, les huiles très-brunes provenant d'une décomposition plus ou moins avancée des foies.

6/ Suif de Mouton: Ovis aries L. Mammifère ruminant.

b/ Matières Sucrées.

1/ Miel, produit sucré produit par l'Apis mellifica L, insecte hyménoptère.
Les plus estimés sont le Miel blanc du Gâtinais, le Miel du Languedoc dit Miel de Narbonne

2/ Lait de Vache.

3/ Sucre de lait.

c/ Matières Complexes.

Ambre Gris: Concrétion intestinale du Cachalot; Mammifère Cétacé Physeter Macrocephalus

Ambre jaune. –

Jaune & Blanc d'Oeuf
Ovum Gallinaceum.

rougeâtres, ternes, sans aucun reflet argenté et ne donne avec l'eau qu'une teinte vineuse foncée; elle provient d'insectes qui vivaient dans les bois à l'état sauvage et qu'on a récoltés avec leurs nids et leurs petits.

Comme première falsification de la Cochenille, nous citerons les imitations; il existe en effet des Cochenilles factices obtenues soit à l'aide de diverses substances Colorantes rouges, soit avec des résidus d'extraction du Carmin, mélangeant ces produits inférieurs à des matières inertes, liant le tout par un mucilage, donnant ensuite à la pâte ainsi obtenue la forme grossièrement imitée des grains de Cochenille, enfin roulant ces grains dans de la poudre de céruse, dans du talc, dans de la limaille de plomb, de la plombagine, de la soudure des plombiers, ou même du sable ou du verre pilé, pour imiter l'enduit blanchâtre qui couvre la cochenille naturelle, augmenter leur poids & ajouter à leur reflet. Il se peut aussi que l'on commence par faire au moyen de l'amo ou de l'alcool une extraction incomplète de la matière Colorante, que l'on soumette ensuite les grains ainsi imparfaitement épuisés à une dessiccation soignée et qu'on les verse ensuite dans le Commerce soit mélangés à de la Cochenille vraie et intacte soit en nature et tels quels. — Quand on a à faire l'examen d'une Cochenille, on pourra Commencer par faire l'incinération d'un poids Connu de la substance et par déterminer la proportion des Cendres; si cette proportion dépasse une Certaine limite, on fera la dissolution ultérieure du résidu dont on déterminera ensuite la nature à l'aide des réactifs spéciaux. D'ailleurs il sera toujours facile de reconnaître s'il on a à faire à une Cochenille factice; il suffira pour cela de peser dans 3 verres à pied dans chacun 5 gr. de la Cochenille suspecte, de verser dans le 1er de l'eau tiède, dans le second de l'alcool, dans le 3e de l'éther en vue surtout de reconnaître approximativement quelle est la matière qui a servi de liant dans la préparation de la pâte, par la solubilité ou l'insolubilité de ce dernier dans l'un ou l'autre de ces dissolvants. D'ailleurs, le liant étant enlevé, le reste n'aura plus de Cohérence aucune et tombera en poussière. Pour reconnaître s'il on a à faire à un mélange de cochenille réelle et de factice, on prendra un certain nombre de grains 100 par exemple, qu'on soumettra à une macération prolongée avec de l'eau tiède, tout ce qui est cochenille vraie conservera sa forme, en se gonflant simplement, tout ce qui est factice au Contraire ne manquera pas de se désagréger il suffira donc de jeter le tout sur un tamis suffisamment fin, les grains de Cochenille vraie resteront seuls sur le tamis, on pourra les Compter et au besoin les examiner au microscope.

Quand il s'agit de reconnaître la seconde falsification, on aura recours au dosage du Carmin, opération qui du reste est toujours indispensable quand on veut reconnaître et rechercher la valeur véritable d'une cochenille quelconque, car le Carmin, principe Colorant de la Cochenille, identique dans toutes les espèces, peut et doit être pris pour mesure de leur valeur Commerciale; c'est une substance d'un rouge pourpre éclatant, inaltérable à l'air et fusible à 50°; à une température plus élevée elle se décompose sans donner de produits ammoniacaux. — Les 1ères qualités de Cochenilles renferment jusqu'à 18% de Carmin, la sylvestre en contient encore 11%, celles de St Domingue fournissent à peine 8% de Carmin.

La détermination de la richesse d'une matière Colorante ou plutôt d'une Cochenille en Carmin peut être relative, c. à d: que l'on peut chercher à comparer la Cochenille à essayer à une autre cochenille prise pour type, et juger ensuite

par Comparaison ; ainsi on peut se servir du Cl dont on ajoute la dissolution aqueuse par petites portions dans deux décoctions de Cochenille (faites avec des poids égaux), l'une prise pour type, l'autre à essayer ; les valeurs des 2 cochenilles seront en raison directe des volumes d'eau chlorée exigés pour leur décoloration.
Le colorimètre dont on se sert qqfois dans le même but, se compose de 2 éprouvettes graduées de même capacité ; on met dans chacun de ces tubes une même quantité de décoction de Cochenilles, l'une prise pour type, l'autre à comparer. La décoction la plus foncée est ensuite étendue d'eau avec précaution, jusqu'à ce que les deux couleurs soient parfaitement identiques, et on jugera par la quantité d'eau qu'il a fallu, de la différence entre les pouvoirs colorants des deux Cochenilles, qui seront en raison inverse des volumes des liquides.
Mais il sera toujours plus sûr et moins inexact de faire une détermination directe, un dosage du Carmin contenu dans la cochenille. pour cela on fait bouillir avec de l'eau pendant 6 minutes et dans un vase étamé un poids déterminé de cochenille pulvérisée ; on ajoute ensuite 1/16 d'alun ; et on fait bouillir une seconde fois pendant quelques minutes ; puis on laisse déposer pendant quelques jours ; il se forme un premier dépôt qui est toujours le plus beau et qu'on recueille ; qq. jours après il se sera formé un nouveau dépôt de Carmin ; on réunira le tout et on pèsera exactement.
Ou encore on fait bouillir pendant un quart d'heure 60 gs. de cochenille dans une bassine étamée avec 3 à 4 litres d'eau ; à cette décoction on ajoute 5 gs. de $SnCl_2$ & 3 gs de CO^2NaO ; nouvelle ébullition de 8 minutes environ ; on passe et on ajoute au liquide 2 gs. d'alun ; il se déposera au bout de quelque temps une laque carminée qu'on pourra recueillir et peser.
Recettes pour préparer de l'Encre Rouge. Le meilleur moyen et le plus certain de préparer une bonne encre rouge, c'est de dissoudre directement du Carmin dans q. s. d'amm. en ajoutant un peu de Gomme pour donner de la consistance au liquide ; mais il faut l'avouer, cette encre rouge est un peu chère. Voici un procédé plus économique ; on prend 30 gs. de Cochenille en poudre, 3 gs. d'acide oxalique, 100 gs. d'eau distillée ; on fait bouillir qq. temps et on ajoute 1 g. d'alun ne renfermant point de fer ; puis on laisse déposer et on emploie le liquide surnageant.
Ou encore on fait bouillir la cochenille en poudre avec de la crème de tartre, puis on ajoute de la potasse caustique jusqu'à ce que la liqueur ait pris une teinte violette ; on suspendra ensuite dans la liqueur un cristal d'alun qu'on laissera en contact avec le liquide jusqu'à ce que la couleur rouge ait reparu en agitant de temps en temps ; on laissera ensuite reposer et on décantera.
La Sangsue médicinale étant devenue dans ces derniers temps d'un emploi de plus en plus fréquent, on a fini par épuiser presque complètement les marais naturels qui nous fournissaient ce précieux annélide ; aussi les sangsues étant devenues assez rares dans ces derniers temps, on a usé de tous les moyens pour empêcher leur destruction complète ; c'est dans ce but aussi qu'on a essayé d'établir des marais artificiels aux environs de Paris, dans l'espoir qu'elles s'y propageraient & s'y multiplieraient aisément ; mais on comptait sans un ennemi acharné de la sangsue, une espèce de cloporte aquatique qui détruit avec avidité les jeunes sangsues et en empêche par conséquent la propagation, et en effet ce destructeur de l'espèce sangsue se rencontrait toujours en abondance dans tous les étangs artificiels, aussi les résultats n'ont-ils pas encore été très satisfaisants.
Les Sangsues que fournit le Commerce sont souvent gorgées de sang, et on en a déjà

vu qui en renfermaient jusqu'à 40% de leur poids; pour reconnaître cette fraude, on les plonge pendant quelques instants dans une solution au 1/10 de sel marin, ou ce qui vaut mieux dans de l'eau vinaigrée (car les sangsues sont très-sensibles à toute substance minérale, dont la présence dans l'eau peut aller jusqu'à les rendre malades et les faire mourir); puis on les presse doucement d'arrière en avant, de manière à leur faire rendre la totalité du sang, à les faire dégorger; on les pèse avant et après l'expérience; la différence de poids indiquera la quantité de sang qu'elles renfermaient; d'après la loi le maximum de sang qu'une sangsue puisse renfermer égale 15% de son poids.

On pourra par le même procédé faire dégorger les sangsues ayant déjà servi, afin qu'ayant moins d'aliment à digérer, elles deviennent de nouveau plus tôt aptes à l'usage médical.

Pour conserver les sangsues, on les met dans des vases remplis de mousse, contenant de l'eau jusqu'à mi-hauteur et quelques morceaux de charbon dans le but de maintenir la pureté de l'eau et de l'assainir constamment. Quant à la mousse elle a pour but de retenir la matière muqueuse qui souvent étrangle et asphyxie les sangsues. On peut d'ailleurs et même plus avantageusement encore se servir pour la conservation des sangsues de l'appareil dont on se sert aujourd'hui assez généralement pour leur transport; cet appareil n'est autre chose qu'un vase conique en terre cuite percé, depuis son extrémité inférieure jusqu'à 0,10 environ de hauteur, de trous assez petits pour que la sangsue ne puisse pas y passer; ces vases sont remplis de terre tourbeuse qui reçoit les sangsues et hermétiquement fermés supra; ils plongent par leur extrémité inférieure dans un baquet rempli d'eau; de cette façon la tourbe est constamment imprégnée d'eau à des degrés différents suivant les hauteurs; la sangsue peut par suite suivant ses caprices circuler dans cette tourbe et y choisir cette humidité qui lui convient, elle se débarrasse de plus sans aucune difficulté de la matière muqueuse qui l'embarrasse souvent dans les appareils ordinaires, enfin suivant les expériences de Soubeiran, dans les conditions de cet appareil, la revivification de la sangsue se fait dans un temps bien moins long. Mais ces appareils sont surtout avantageux pour le transport; c'est en effet par ce procédé qu'on transporte les sangsues d'Afrique en France, même pendant les plus grandes chaleurs et cela dans un parfait état de conservation.

§. II. Parties d'Animaux.

Le **Castoréum** est le produit d'une sécrétion particulière au Castor, animal autrefois fort répandu chez nous, mais qu'on ne trouve plus guère (du moins en troupes) qu'au Canada et en Sibérie; c'est de cette contrée que nous vient le meilleur Castoréum; celui du Canada ou Castoréum anglais est bien moins estimé. Cette substance est sécrétée par deux glandes pyriformes qui se trouvent aux environs de l'anus, communiquent entre elles par leur partie étroite et représentent assez bien une besace dont l'ouverture serait dirigée en bas et les grosses extrémités en haut. On nous envoie le Castoréum desséché et renfermé dans les 2 poches qui l'ont sécrété; elles sont toujours unies ensemble, ridées et aplaties, allongées. La substance qu'elles contiennent est sèche, friable, de couleur brune ou noirâtre extus, fauve, jaunâtre ou brune intus. Sa cassure résineuse est parsemée de membranes blanchâtres. Son odeur est forte, pénétrante, désagréable; sa saveur âcre & amère. Le Castoréum donne avec l'alcool et l'éther des teintures d'un brun foncé que l'eau blanchit et dont elle précipite une matière

brune, odorante, molle et tenace. Ce n'est que depuis ces derniers temps qu'on s'est rendu parfaitement compte de la nature du principe odorant du Castoreum; et en effet d'après une analyse faite par Woehler, il renferme un acide particulier, l'acide phénique ou Carbolique, principe très-vénéneux auquel le Castoreum doit son odeur, et qui, à vrai dire n'y existe qu'en très faible proportion; le Castoreum renferme en outre toujours de la salicine et de l'acide benzoïque à l'état de benzoate de chaux.

Toutes les fois donc que l'on aura un Castoreum à vérifier, on devra constater s'il renferme ou non ces différents principes que nous venons d'indiquer, et d'abord l'acide phénique; pour en constater la présence, on coupe le Castoreum en tranches minces ou mieux on le pulvérise et on le distille avec de l'eau dans une cornue munie de son récipient; on obtient ainsi un liquide jaunâtre que surnagent quelques gouttelettes huileuses, d'une forte odeur de Castoreum; ce liquide s'il renferme de l'acide phénique devra en présence d'un sel ferrique donner comme l'acide salicyleux une coloration violette mais non persistante, (ce qui distingue l'acide phénique de l'acide salicyleux c'est que ce dernier donne avec l'ammoniaque une coloration jaune tandis qu'une solution d'acide phénique restera incolore après addition d'AmO);

Le résidu de la cornue traité par un sel ferrique, donnera une coloration violette d'abord, jaune ensuite, ce qui est dû à la présence du benzoate de chaux; d'ailleurs pour agir plus rationnellement, on fera bouillir avec de l'eau le résidu de la cornue, on filtre et on sature exactement la solution par HCl étendu; l'acide benzoïque d'abord maintenu en dissolution dans la liqueur chaude ne tardera pas à cristalliser par refroidissement. Reste en dissolution dans le liquide au sein duquel l'acide benzoïque a cristallisé un 3e corps, la salicine; pour l'obtenir, on sature l'excès d'HCl (qui a pu être employé) par du CO^2, BaO, on filtre, on évapore à siccité et l'on reprend par de l'alcool qui ne dissout que la salicine, que l'on obtiendra sous forme cristalline par évaporation du véhicule; on pourra la redissoudre dans de l'eau et la distiller avec un mélange de bichromate de potasse et de SO^3HO étendu; on obtiendra ainsi de l'acide salycileux colorable en violet par les sels ferriques, en jaune par AmO.

Comme falsifications du Castoreum nous citerons les mélanges avec des résines: galbanum, sagapenum, gomme ammoniaque, cire, carbonate de chaux, du sable, des balles de plomb pour en augmenter le poids. — Toutes ces falsifications ne peuvent être opérées qu'après avoir incisé les poches dans lesquelles le véritable Castoreum est contenu. La présence d'une ou plusieurs incisions fera soupçonner une fraude; il en est de même de la lacération ou de l'absence des cloisons membraneuses blanches, qui partagent les poches en plusieurs cellules; de plus les mélanges se reconnaîtront à leurs propriétés physiques.

On a quelquefois substitué au vrai Castoreum un Castoreum artificiel renfermé dans des vésicules biliaires de moutons ou des scrotums de jeunes boucs; ces fraudes ne sauraient échapper à un examen attentif.

On trouve le produit qui porte le nom de Civette dans une bourse ou poche profonde qui s'ouvre au dehors entre l'anus et les organes génitaux de la Civette et du zibeth; c'est une matière onctueuse, de nature adipo-résineuse, jaunâtre, semi-fluide, qui brunit et devient très épaisse avec le temps. Son odeur est ammoniacale et désagréable, mais en quantités infinitésimales elle est adoucie et suave et rappelle l'odeur du musc.

On mélange la Civette avec du miel, de l'axonge, du beurre rance et autres

Corps gras, du sable et de la terre. — Les civettes falsifiées se reconnaîtront à la présence de grumeaux plus ou moins durs, à l'absence d'homogénéité dans toutes les parties du produit, à la couleur, à la consistance, &c....

La *Colle de Poisson* la plus estimée nous vient de la Russie où elle se prépare avec la vessie natatoire du grand Esturgeon et de l'Esturgeon Commun qui abondent tous deux dans les fleuves qui se jettent dans la Mer Caspienne et la Mer Noire. La vessie est nettoyée, desséchée, roulée ou pliée sur elle-même en forme de lyre, de cœur, d'un livre ou de cordons grands ou petits (c'est avec les œufs de ce même Esturgeon que l'on prépare en Russie le caviar, ce mets si estimé des Russes, mais dont l'odeur forte et désagréable due à un commencement de putréfaction, n'est pas du goût de tout le monde). Ainsi préparée la colle de poisson est plus ou moins jaunâtre, on la blanchit en l'exposant à la vapeur de soufre. La colle de poisson qui nous vient du Brésil et des Indes est préparée avec moins de soins et est aussi moins estimée. Enfin on trouve dans le commerce des imitations de la vraie colle de poisson, préparées avec des membranes intestinales de veaux ou de moutons auxquelles on a donné une ressemblance grossière de forme avec la colle de poisson.

La véritable colle de poisson et de bonne qualité est blanche, demi-transparente, inodore; elle se dissout dans l'eau bouillante sans laisser pour ainsi dire de résidu, et se prend en gelée consistante par le refroidissement; elle est également presque complètement soluble dans l'alcool concentré. Une partie de colle de poisson doit donner avec 50 parties d'eau une gelée assez ferme. Le microscope donne aussi de très bonnes indications; de la colle de poisson ramollie dans de l'eau, présente sous le microscope tout à fait l'aspect d'une écorce rugueuse (écorce de chêne par exemple). Une feuille mince de colle de poisson interposée entre l'œil et la lumière produit un chatoiement irisé analogue à celui de la nacre de perle. Cette substance est souvent souillée de $SO^3.HO$ provenant du SO^2 qui a servi à la blanchir; le BaCl fera connaître cette impureté.

La colle de poisson du Brésil ou des Indes est toujours assez incomplètement soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Quant aux membranes intestinales dont il était question plus haut, elles sont insolubles dans l'eau et dans l'alcool, ne donnent jamais de gelée transparente avec l'eau bouillante, de plus elles se déchirent dans tous les sens, tandis que la colle de poisson ne se déchire que dans le sens de la longueur. — On se sert souvent de gélatine au lieu de colle de poissons pour la confection des gelées; or la solution de colle de poisson présente le plus souvent une réaction légt alcaline, tandis que les dissolutions de gélatine ont toujours une réaction acide; de plus une gelée faite avec de la gélatine pptera abondamment par le tannin qui produira à peine un trouble dans une solution de colle de poisson. Enfin on leur substitue pour la préparation des gelées une espèce de fucus, le Fucus Japonicus, dont le principe gélatiniforme n'est pas pptable par le tannin, mais est insoluble dans l'alcool.

A propos du *Corail rouge* nous dirons seulement qu'il ne se est formé et ne se forme qu'avec une excessive lenteur, car il résulte d'observations consciencieuses qu'il faut environ un siècle pour un développement en hauteur de 0.m01; quel temps aura-t-il fallu, à ce compte-là, à ces petits insectes pour élever & construire toutes ces énormes montagnes de coraux qui constituent aujourd'hui ces récifs souvent dangereux?.

Les Yeux d'Ecrevisses sont des Concrétions Calcaires qu'on trouve dans l'estomac et dans les intestins des Ecrevisses, et qui leur servent suivant toute probabilité à renouveler leur teste au printemps; cette substance nous vient principalement de la Russie; sur les bords de la mer Caspienne et dans les fleuves voisins on trouve des quantités énormes d'écrevisses; on les pêche, on les tue et on les met en tas de manière à établir une putréfaction complète; quand toute la substance organique de l'écrevisse est détruite, on les lave à grande eau et il reste comme résidu les Concrétions Calcaires qui se présentent avec des teintes variées. Les yeux d'écrevisse sont formés de $PO^5. 3CaO$ et de $CO^2. CaO$ liés par une matière gélatiniforme; aussi quand on les traite par un acide étendu (l'acide acétique par ex.) on observe une forte écume due au dégagement de CO^2 provenant du $CO^2. CaO$, le phosphate entre également en dissolution, et il reste comme résidu la matière gélatineuse conservant la forme de la concrétion elle-même. Malgré le peu de valeur de cette substance, elle est sujette à fraude, on trouve en effet dans le commerce des yeux d'écrevisse factices, artificiels faits avec de l'alumine ou une terre alumineuse; on les reconnaît à ce qu'elles happent à la langue et se délitent dans l'eau bouillante; ou bien c'est un mélange de craie et de plâtre retenu au moyen d'un liant quelconque, dans ce cas il suffira de traiter par un acide quelconque, il ne restera pas de squelette organique comme dans les Concrétions naturelles.

Vingt-troisième Leçon. 14.2.67

Du Musc. C'est une matière sécrétée dans une poche particulière du mâle d'une espèce de chevrotain qui vit au Tonquin, au Bengale, en Tartarie, en Chine, &c.... La poche sécrétoire est située entre l'ombilic et la verge. Le musc récent et de bonne qualité présente la consistance du miel, il est coloré d'un rouge brunâtre, possède une odeur excessivement pénétrante, presque insupportable. En se desséchant il devient solide, ferme, grumeleux, d'un brun noirâtre; son odeur est encore très-forte, mais en quantités très petites il répand une odeur agréable au goût de beaucoup de personnes. Sa saveur est amère, aromatique, un peu âcre. Soumis à l'action de la chaleur, le musc fond s'enflamme et ne laisse que fort peu de cendres; par incinération il ne doit laisser comme résidu que environ 6% de cendres grises; KO.HO en dégage de l'Amo. — Le musc le plus estimé est celui qui nous vient de la Chine; il nous arrive en poches arrondies et ovales, couvertes de poils qui se dirigent tous dans le même sens vers l'ouverture de la poche; elles sont renfermées dans des boîtes étiquetées: Ling-thong-musk. Il a une consistance de pâte grumeleuse et a éprouvé un commencement de fermentation qui a fortement exalté son odeur. Le musc Tonquin est enfermé dans des poches arrondies, lenticulaires, moins larges et plus épaisses que celles du musc de Chine; elles sont garnies d'un poil blanchâtre très-court, comme saupoudré d'une efflorescence blanche; il est plus sec, moins odorant, ce qui tient à ce qu'il n'a point subi de fermentation (circonstance qui le fait considérer comme préférable par certains savants). — Le musc du Bengale se trouve dans des poches de grandeur et de forme variables, garnis de poils diversement colorés, onduleux, cassants. — Celui de Sibérie ou Musc Kabardin, est dans des bourses allongées, sèches, petites et aplaties, marquées d'un sillon longitudinal; le poil est sec, blanchâtre, argenté. Ces deux dernières qualités sont moins odorantes et moins estimées.

Le musc desséché spontanément retient encore 10% d'eau, qu'on peut lui enlever en le plaçant sous le vide de la machine pneumatique; ainsi desséché, il a perdu toute

son odeur, et nelle reprend que sous l'influence de l'humidité. L'odeur du musc spontanément desséché ne paraît donc pas due à une huile éthérée volatile, et en effet on a constaté à l'aide d'une balance de précision qu'un poids donné de musc mis dans un appartement, a pu servir à le parfumer pendant 2 ans sans diminuer sensiblement; aussi cette odeur est due à une huile essentielle il faut avouer que cette dernière se volatilise avec une lenteur extraordinaire; il paraît plus probable que l'odeur du musc est due à une transformation moléculaire lente qu'éprouve constamment la substance du musc sous l'influence de l'humidité qu'il renferme naturellement ou provenant de l'air.

Un fait qui mérite encore l'attention du pharmacien c'est que la plupart des hydracides ont la singulière propriété de masquer complètement l'odeur du musc, et surtout les acides CyH, SH; ainsi on ne devra pas s'étonner si de l'eau de laurier-cerise, du sirop d'orgeat ajoutés à une potion de musc lui enlèvent toute son odeur; ainsi encore rien d'étonnant à ce que le musc soit complètement impropre à parfumer un bain de Barèges par exemple.

Le musc est souvent sophistiqué dans le pays de provenance même; les Chinois savent parfaitement ouvrir les poches, en sortir du musc et le remplacer partiellement par des matières étrangères soit inorganiques (grains de plomb, paillettes de fer, sable et autres substances très pesantes), soit organiques (comme le fiel de bœuf ou le sang desséché, de la gélatine, de la viande musculaire, des résines, de la cire, de la gomme, des poils, de la fiente des oiseaux &c, &c), puis les recoudre avec soin au besoin même coller sur l'ouverture pratiquée des poils disposés de manière à reproduire exactement la disposition naturelle des poils sur les poches, ce qui est assez difficile à reconnaître; quoiqu'il en soit il ne faut jamais négliger d'examiner si les poches sont entières, sans ouvertures artificielles et surtout sans coutures. On trouve même qqfois des poches artificielles faites avec de la peau d'animal autre que le Moschus, et qui se reconnaissent à la disposition non centripète des poils, à l'absence du pinceau de poils roux, recouvrant et cachant l'ouverture des poches véritables.

Un musc de bonne qualité doit se dissoudre à peu près aux 3/4 dans l'eau bouillante; de l'alcool concentré à 90° au contraire ne doit le dissoudre que faiblement, il dissoudrait par contre facilement le fiel de bœuf desséché qui lui communiquerait par suite son odeur et surtout sa saveur doucereuse et amère. Les matières inorganiques ajoutées frauduleusement se retrouveront dans le résidu de l'incinération; pour en reconnaître la nature, il suffira de redissoudre la cendre dans $NO^5.HO$ et de traiter la solution par des réactifs propres à déceler les métaux et les terres. d'ailleurs la cendre ne doit pas être rougeâtre, ce qui indiquerait la présence de Fe^2O^3, oxyde qui pourrait provenir de la matière colorante du sang desséché ajouté frauduleusement. Pour reconnaître la présence de ce dernier, on pourra d'un autre côté, faire macérer à froid pendant quelque temps du musc avec de l'eau, puis filtrer et faire bouillir; si le musc était pur, la solution aqueuse devra rester sensiblement limpide; s'il était mélangé de sang desséché, l'albumine et la matière colorante de ce dernier se seront dissous par macération à froid, et par ébullition il y aura coagulation de l'albumine sous forme de filaments facilement reconnaissables. La liqueur résultant de l'ébullition du musc avec l'eau, devra du reste, après filtration, donner avec le tannin un trouble très apparent suivi d'un dépôt; même réaction avec l'acétate de plomb

seulement dépôt plus abondant; amo dissoutle mieux lemusc qui doit y entrer en dissolution dans la proportion de 94 à 95% du poids total.

§ III. Parties, principes et produits immédiats, tirés du règne animal.

A. Matières Grasses.

L'Axonge est la graisse tirée de la panne ou des portions graisseuses attachées aux côtes, aux intestins et aux reins du porc. Fondue et purifiée, elle est blanche, solide, grenue, presque inodore, d'une saveur fade qui n'est pas désagréable; elle se solidifie à 27°. Comme la plupart des graisses, elle est formée d'une partie solide (margarine et stéarine) et d'une partie liquide (oléine); il pourrait donc arriver dans le refroidissement lent de l'axonge fondue que la partie solide venant à cristalliser au sein de sa dissolution dans la partie liquide, il y ait liquation, séparation de l'axonge en 2 couches; pour éviter cet inconvénient, il sera bon d'agiter la masse fondue jusqu'à refroidissement complet.

L'axonge est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool (100p: en dissolvent 1.04 à froid, 1,74 à chaud); l'éther en dissout 1/4 de son poids.

L'axonge du commerce se présente souvent sous forme de masse spongieuse, poreuse, absorbant par conséquent l'O de l'air avec une grande rapidité, rancissant très-rapidement et prenant par suite une odeur et une saveur désagréables; ainsi altérée, l'axonge ne doit pas être employée en pharmacie, elle présente particulièrement des inconvénients pour la préparation de certaines pommades comme la pommade d'iodure potassique par ex: (mise en liberté d'iode, pommade colorée en rouge). On peut dans une certaine mesure prévenir cette altération en fondant son axonge soi-même et y ajoutant par kilo qques grammes de matière balsamique comme les bourgeons de peuplier, ou encore qques grammes de poudre de benjoin.

Quand on conserve l'axonge dans des vases en cuivre, il se forme des sels de cuivre, qu'on pourra reconnaître par qques gouttes d'amo versées sur l'axonge, ou en incinérant et traitant les cendres par les réactifs du Cu. On peut y avoir incorporé de l'eau; la fusion fera connaître cette fraude. Le sel marin qu'on ajoute se découvre en traitant par l'eau distillée qu'on additionne après filtration de $NO^5 AgO$; enfin les graisses inférieures colorent l'axonge et lui donnent un mauvais goût.

Le Blanc de Baleine ou Spermaceti ou Cétine existe (à l'état de dissolution dans une huile liquide) dans les cavernes osseuses de la tête de plusieurs cachalots, et particulièrement dans celle du Physeter macrocephalus. Cette cétine cristallise ensuite après refroidissement de la matière grasse ainsi extraite, mais le produit d'une première cristallisation n'est jamais complètement pur de corps gras liquide (huile de baleine); aussi doit-on toujours purifier le produit commercial par cristallisations répétées dans l'alcool (l'huile de baleine étant très soluble dans l'alcool, la cétine au contraire n'étant soluble que dans l'alcool bouillant et cristallisant par refroidissement de la solution alcoolique). On obtient ainsi une substance blanche, transparente, inodore, insipide, cassante et onctueuse, douce au toucher, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et les huiles fixes, et volatiles; l'alcool anhydre en dissout 3 parties (à) 15°.8 quand il est bouillant; par refroidissement ou évaporation de ses dissolutions alcooliques ou éthérées, la cétine cristallise sous forme de larges feuillets dont la structure est très-agréable à l'œil. Elle est fusible à 49°; à 360° elle entre en ébullition; à une plus haute température elle se décompose partiellement; chauffée en présence des

Le blanc de baleine est qqfois mélangé d'acide margarique; cet acide offre une légère teinte jaunâtre surnageant mat; il est dur, friable, (après le toucher) onctueux; il est soluble en toutes proportions dans l'alcool chaud à 80°; dans les alcalis caustiques et les carbonates alcalins; il est fusible à 65°; sa densité = 0.933.

alcalis Caustiques, elle ne se saponifie jamais; la formation de glycérine dans ces Conditions serait une preuve de la présence de corps gras étrangers. La Cétine pure versée fondue sur du papier ne devra pas donner de tache à la façon des Corps gras. — A l'air la Cétine finit par jaunir et par acquérir une saveur rance; elle brûle avec une belle flamme blanche Comme la Cire; sa densité = 0.943.

Le Blanc de baleine peut avoir subi une purification incomplète, il renferme dans ce cas de l'huile de baleine; ou bien il peut avoir été mélangé dans une intention frauduleuse à du suif, de la Stéarine ou de la Cire.

Et d'abord pour ce qui est de la Cire le Blanc de Baleine fond entre 45° et 50°, tandis que la cire exige 70° pour entrer en fusion Complète.

S'il renferme du suif ou de la Stéarine, il donnera une tache sur le papier; de plus le suif ou la stéarine donnera sous l'influence des alcalis un savon soluble dans l'eau; la solution aqueuse résultant de la Saponification du Blanc de baleine, refroidie et filtrée, donnera ensuite, traitée par un acide, un ppté d'un acide gras soluble dans l'alcool, entrant en fusion à des températures variables.

On emploie en pharmacie de la *Cire jaune* et de la *Cire blanche*, c'est-à-dire de la Cire jaune ayant subi un blanchiment plus ou moins artificiel; cependant il vaut mieux employer de la Cire jaune, car par le blanchiment la cire subit qqfois une oxydation plus ou moins Complète qui la rend impropre à la préparation du Cérat (en effet quand on blanchit la Cire par le Cl, il est évident que l'action du Cl ne se bornera pas à détruire la matière Colorante, qu'il agira aussi sur la substance même de la Cire, en formant de l'HCl, brûlant par Conséquent une partie de son H et le remplaçant par du Cl; il se forme donc toujours dans ce cas de la Cire chlorée). — Certaines Cires ne peuvent pas être blanchies telles sont les Cires de Bretagne, sécrétées par des abeilles qui ont cherché leur nourriture dans des champs de sarrazin; telles sont encore des Cires d'Amérique (il n'est pas question ici, bien entendu, des Cires végétales).

Le meilleur moyen de blanchir la Cire Consiste à la faire fondre, à la tirer en rubans et à l'exposer ainsi au soleil; l'action de la lumière associée à celle de l'humidité détermine une oxydation lente de la matière Colorante; disons du reste que la Cire telle qu'elle sort de l'organe sécréteur de l'abeille est incolore et que ce n'est que par le Contact prolongé du miel qu'elle prend la Couleur qu'on lui Connaît. On conseille aussi Comme excellent moyen de blanchiment, l'emploi de $NO^5.HO$ qui détruit la matière Colorante en l'oxydant. c'est de la même façon qu'agit l'emploi d'abord successif puis simultané de $NO^5.NaO$ et de $SO^3.HO$ étendu. — Enfin M. Brody Conseille l'emploi du Bichrômate de potasse et de $SO^3.HO$ Comme fournissant un produit d'une blancheur éclatante; c'est qu'en effet dans ce cas l'oxydation de la matière Colorante se fait aux dépens de l'acide chrômique qui devient Cr^2O^3 et ensuite $Cr^2O^3, 3SO^3$, sulfate de chrôme dont on n'arrive jamais à débarrasser Complètement la cire qui par suite Conserve toujours un petit reflet verdâtre qui ne sert qu'à en rehausser la blancheur. — La cire, en outre de la matière Colorante, renferme de la *myricine*, insoluble dans l'alcool froid, soluble seulement dans 200p: d'alcool bouillant, et de la *Cérine*, soluble dans 16p: d'alcool bouillant, se séparant presque en totalité de la solution alcoolique bouillante par refroidissement de cette dernière. Des recherches les plus récentes quant à la Composition de la Cire, il résulte que la Cérine n'est autre chose qu'un acide gras, l'acide Cérotique,

127/.

La Cire jaune est la matière dont sont formés les rayons dans lesquels l'abeille dépose ses petits et le miel, qui doit leur servir de nourriture; c'est le produit d'une sécrétion qui se fait dans des organes particuliers placés sous le ventre de l'insecte. La Cire jaune a des nuances plus ou moins foncées suivant les plantes sur lesquelles les abeilles l'ont recueillie, elle est cassante et paraît un peu grenue sur les surfaces rompues; elle se ramollit dans la main et devient souple et ductile à 35°. Elle fond à 70° et se solidifie à 62°75 sans cristalliser; elle est inflammable et brûle sans résidu, elle a une légère odeur aromatique analogue à celle du miel. Elle est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions

De plus le blanc de baleine est soluble en totalité dans l'alcool et dans l'éther, tandis que la Cire ne l'est pas. Et la Cire ne distille blanc Comme le blanc de baleine sans se décomposer.

Le mélange de blanc de baleine avec du gras de Cadavre, trituré avec KO.HO dégage des vapeurs ammoniacales reconnaissables à l'aide de HCl.

et que la Myricine est un véritable éther, un palmitate de mélyssyle.
La Cire jaune se rencontre souvent dans le Commerce avec une sophistication toute particulière à laquelle on n'est attend guère : on sait en effet fort bien à la Campagne qu'on peut incorporer à la Cire une proportion d'eau considérable qui ne se sépare pas par refroidissement du mélange, et l'on ne se fait pas faute de suppléer de cette façon à la pauvreté de la récolte ; c'est une véritable fraude qu'il est facile de reconnaître ; on prend à cet effet 150 à 200^{gr} de cire dans une Capsule tarée d'avance, on fait fondre au bain-marie et on maintient en fusion pendant quelques heures, puis on pèse de nouveau ; la diminution de poids éprouvée par la Cire ne sera due qu'à l'eau que contenait la Cire et qui s'est évaporée par cette dessiccation prolongée ; cette proportion d'eau contenue dans la Cire est qqfois assez notable et vaut bien la peine qu'on la détermine. — Une seconde sophistication de la Cire consiste dans l'addition de suif ou de stéarine ; or la Cire ne se saponifie pas par ébullition prolongée avec les alcalis caustiques, si donc elle contient du suif ou de la stéarine, il se formera dans ces conditions un savon alcalin soluble dans l'eau ; il suffira de filtrer la liqueur refroidie qui dans ce cas donnera avec les acides HCl par exemple, un ppté d'acide gras soluble dans l'alcool.
3°) La Cire peut encore avoir été mélangée de Résines (solubles dans la Cire fondue) ou de fécule (l'essence de térébenthine dissout la Cire, mais ne dissout pas la fécule) ; quant à la résine il suffit pour en constater la présence dans la Cire de couper cette dernière en tranches minces et de les mettre à macérer avec de l'alcool froid ; l'alcool froid ne dissout pas traces de Cire, mais dissoudra au contraire avec facilité la résine s'il y en a, de manière à donner ensuite, après addition d'eau, un ppté blanc plus ou moins abondant.
La Cire Blanche est bien plus sujette à être falsifiée ; la facilité avec laquelle on obtient aujourd'hui la stéarine et surtout la paraphine (extraite du goudron de houille) explique pourquoi on rencontre si souvent de la Cire falsifiée avec de la Stéarine et de la Paraphine. Voici un moyen très expéditif qui permet de reconnaître sûrement la présence de la paraphine dans la Cire blanche tout comme dans la Cire jaune ; ces deux Cires en effet sont complètement détruites quand elles sont chauffées en présence de SO^3HO fumant à une température voisine de son point d'ébullition, en donnant un abondant résidu charbonneux tenu en suspension dans le $SO^3.HO$; tandis que la paraphine est inaltérable par ce puissant agent destructeur, et vient surnager à l'état de fusion (liquide acide), par refroidissement la paraffine se prend en plaque solide ; il suffit donc pour isoler la paraffine contenue dans de la Cire de chauffer cette dernière avec $(SO^3)^2HO$; destruction complète de la Cire, séparation de la paraffine qui surnage. — Il n'est pas moins important de constater si la Cire contient ou non de la stéarine ou du suif ou même de l'acide stéarique. Pour reconnaître la présence de l'acide stéarique dans la Cire blanche, on profite de l'insolubilité presque complète de la Cire dans l'alcool froid ; on traite 1 partie de Cire par 20 parties d'Alcool à 80° au moins ; on chauffe pendant quelques minutes à l'ébullition, puis on place le matras dans lequel s'est effectuée l'ébullition pendant 2 heures dans l'eau froide en vue de séparer complètement l'acide cérotique entré en dissolution à la faveur de l'ébullition et de ne plus y laisser en dissolution que l'acide stéarique seul ; une fois le refroidissement complet, et la séparation de l'acide cérotique

dans les huiles grasses, soluble à chaud dans les essences. L'alcool bouillant en dissout suivant les uns 0.0486 de son poids, suivant les autres 0.01 ; l'éther bouillant en dissout 0.5 de son poids.
Les falsifications auxquelles la Cire jaune peut être sujette, sont : Mélanges avec des résines, (galipot, poix de Bourgogne) des substances terreuses, de la fleur de soufre, des matières amylacées, de l'acide stéarique, le suif, l'ocre jaune, les os calcinés, la sciure de bois.
Extraites de la dissolution alcoolique par évaporation, toutes les résines pourront être distinguées les unes d'avec les autres à l'odeur que répandra la masse projetée sur une plaque de fer incandescente. — Les matières terreuses seront isolées ainsi que l'amidon au moyen de l'essence de térébenthine ; pour l'amidon, on pourra de plus traiter la Cire par l'eau bouillante qui en cas de présence d'amidon, formera empois et bleuira par l'eau iodée. Le S se reconnaît par les vapeurs de SO^2 qui se dégagent quand on projette la Cire frelatée sur une plaque de fer rouge. Le suif pourra se reconnaître à l'odeur et à la saveur

129/

repoussantes qu'il communique à la Cire ; De plus pétrie entre les doigts une bonne cire se ramollit en conservant toujours une certaine ténacité, tandis que mélangée de suif, elle se divise en grumeaux adhérant aux doigts.

La densité et le point de fusion de la Cire blanche sont plus élevés que ceux de la Cire jaune ; les ciriers y ajoutent un peu de suif pour la rendre moins cassante. Pour reconnaître la présence de l'acide stéarique dans la Cire blanche, on peut aussi traiter 1 p : de cire suspecte par 8 p : de C^2HCl^3, qui ne dissoudra que les 3/4 du poids de la Cire, si elle est pure, qui en dissoudra davantage, si elle renferme de l'acide stéarique qui est très soluble dans le Chloroforme.

129

terminée, on filtre la solution alcoolique. — Pour reconnaître la présence du suif, on saponifie la Cire au moyen de l'alcali caustique (KO.HO ou NaO.HO), on prend par exemple 10 gr : de cire, puis après saponification on ajoute de l'HCl en quantité suffisante pour saturer l'excès d'alcali et décomposer le savon formé et en séparer l'acide gras ; après refroidissement on sépare le gâteau qui s'est solidifié à la surface et qui est constitué par de la Cire et par de l'acide Stéarique (si la Cire contenait primitivement du suif), on le sèche avec soin entre des doubles de papier à filtrer, puis on l'épuise par de l'alcool bouillant qui dissoudra la totalité de l'acide stéarique et une partie de l'acide Cérotique ; on refroidira ensuite complètement la solution alcoolique, de manière à obtenir la séparation complète de l'acide Cérotique ; puis le liquide alcoolique filtré, contenant par conséquent de l'acide Stéarique (en cas de fraude), donnera dans ce cas un précipité plus ou moins abondant si on vient à l'étendre d'eau.

Huile de Morue. Nous devons à M. Soubeiran fils des renseignements très-précis sur les différents modes d'extraction usités au Danemark et en Norvège pour l'obtention de ce précieux médicament.

D'après le nouveau Codex (1866), on doit exclusivement employer pour les usages de la Pharmacie l'huile dite blonde, à l'exclusion des huiles blanches décolorées par des agents chimiques (produits dénaturés par conséquent), et surtout des huiles brunes ou noires provenant de l'expression à chaud de foies de Morrhue ayant déjà subi une fermentation plus ou moins avancée, huiles fétides et à saveur détestable que les médecins s'acharnaient jusque dans les derniers temps à faire prendre à leurs malheureux malades pensant sans doute qu'un remède est d'autant plus efficace qu'il est plus dégoûtant à prendre.

Voici comment on obtient l'huile de Morue en Norvège : Un générateur de vapeur communique par 4 tubes à hauteurs avec 4 barillets renfermant des foies de morue dans un parfait état de conservation, ne présentant encore traces ni de taches ni d'ulcérations et qui les remplissent aux 4/5 ; sous l'influence de la vapeur d'eau à 100° il se forme une première exsudation de corps gras liquide qui se réunit au fond du barillet et que l'on en fait écouler à l'aide d'un robinet inférieur ; ce produit constitue l'huile naturelle blanche, qualité supérieure ; puis l'eau venant à se condenser dans les barillets, l'huile qui en exsude par après surnage cette eau et vient s'écouler par un robinet situé à la partie supérieure ; c'est l'huile ambrée ou huile blonde qui, quoiqu' ayant subi pendant un temps assez long l'action de la chaleur et celle d'une température déjà passablement élevée, constitue encore une excellente qualité d'Huile de foie de Morue.

Vingt-quatrième Leçon (17. 52. 67)

Depuis que l'huile de Morue est devenue un remède si généralement employé tant dans les maladies arthritiques et rhumatismales que dans les affections scrofuleuses, des soins plus intelligents président à sa préparation ; et il devient possible aujourd'hui de se procurer dans le commerce des huiles naturelles presque blanches ; c'est un Français M. Bouilly qui a fait faire le plus de progrès à la préparation de l'huile de Morue, et qui le premier sa préparé ce remède précieux suivant le procédé usité aujourd'hui au Danemark : l'appareil dont on se sert est un vaste cylindre en tôle renfermant dans son intérieur un second appareil également en tôle ou en verre ; les deux cylindres

sont hermétiquement fermés chacun par un couvercle qui s'applique exactement à sa surface; le cylindre extérieur sert de bain-marie, et communique par 2 tubes avec 2 petits bouilleurs, l'arrivée de la vapeur étant réglée de façon à ce que la température de ce bain-marie de vapeur indiquée par un thermomètre ne dépasse pas 40°; le cylindre intérieur est destiné à recevoir les foies bien frais et nullement avariés; il communique par des ouvertures latérales avec de petites cornues en verre qui servent de récipients; les foies sont d'abord lavés puis séchés avec soin et introduits dans le cylindre intérieur; tout ce qui découle des foies ainsi préparés et chauffés à une température moyenne de 40° constitue une huile presque incolore dont l'odeur quoique peu agréable n'est nullement fétide.

Le premier écoulement terminé, on élève davantage la température, quelquefois même on chauffe à feu nu et on obtient ainsi l'huile dite blonde ou ambrée. Enfin par une dernière décoction qu'on fait durer souvent 10 heures, les foies fournissent l'huile noire exclusivement réservée pour la préparation des peaux.

Quoique pure et obtenue dans de bonnes conditions l'huile blanche a encore une odeur qui peut en rendre l'emploi difficile chez certains malades délicats et surtout chez les enfants; or nous connaissons un moyen de masquer complètement cette odeur; il résulte en effet d'expériences récentes que tout liquide renfermant du CyH jouit de la propriété de faire disparaître l'odeur plus ou moins agréable de l'huile de morue ou des huiles de poissons en général. On pourra donc (mais non pas sans avoir prévenu le médecin traitant) modifier l'odeur de l'huile de morue soit en la traitant par de l'essence d'amandes amères (0.50%), soit en la mélangeant avec de l'eau de laurier-cerise; l'emploi de l'essence d'amandes amères présente le plus de sûreté, enlève totalement à l'huile de morue son odeur désagréable et la remplace par celle plus accommodante de l'hydrure de benzoïle; de l'huile ainsi amendée a de plus l'avantage de ne pas donner lieu à des renvois fétides.

. Depuis ces derniers temps on n'expédie plus l'huile de morue dans des barils, et on a raison car le bois est loin d'être complètement imperméable à l'air, et de l'huile renfermée dans un baril devient rance beaucoup plus rapidement que quand on la conserve dans des bonbonnes en verre (suffisamment résistantes bien entendu)

On trouve dans le commerce différentes variétés d'huile de morue de qualités plus ou moins inférieures, de plus on lui substitue ou on lui mélange assez souvent des huiles grasses provenant de toute autre source que le foie de la morue, des huiles de baleine par exemple; il n'est donc pas inutile de savoir constater l'identité d'une huile de morue et reconnaître si elle renferme réellement les principes auxquels ce médicament doit son action thérapeutique; ces principes sont le Br et l'I (car il est inutile ou du moins superflu de reconnaître dans une huile de morue tous les principes immédiats qu'elle doit renfermer).

Pour constater dans une huile de morue la présence du Br et de l'I, il faut d'abord se débarrasser des corps gras; on y arrive en saponifiant un volume suffisant de l'huile à essayer par du KO.HO ou du NaO.HO; la saponification terminée (ce que l'on reconnaît à la complète solubilité du produit de la réaction dans l'eau), on décompose le savon par HCl ou SHO_4 étendu; on filtre, et on concentre un peu le liquide filtré; il est indispensable pour la réussite de l'expérience de ne mettre pour la décomposition du savon que la quantité d'acide strictement nécessaire, de peur de décomposer aussi, si l'on met de l'acide en excès, le bromure et l'iodure alcalin qui se sont formés pendant la saponification,

(pour peu qu'l'huile essayée renfermât du Br et de l'I), en mettant en liberté les acides HBr et HI qui ne manqueraient pas de se volatiliser ensuite dans la Concentration de la solution, de manière à donner des résultats tout à fait inexacts. Ayant donc saturé aussi exactement que possible (ce dont on s'assure à l'aide d'un papier bleu) la dissolution alcaline du savon, puis filtré pour séparer les acides gras mis en liberté, et suffisamment évaporé la liqueur filtrée, il s'agira d'y reconnaître la présence du Br et de l'I ; on pourra se servir avec avantage d'une eau chlorée mais suffisamment étendue, de peur qu'en ajoutant un volume même minime de ce réactif, la quantité de Cl ainsi ajoutée ne soit déjà en excès relativement à la petite quantité d'iodure contenu dans la liqueur (et dans ce cas il y aurait formation de chlorure d'Iode incolore); on prendra donc la moitié de la liqueur obtenue qu'on mettra dans un tube, on y ajoutera une petite couche de SC^2, puis après y avoir fait arriver une quantité d'eau chlorée suffisamment petite, on agite le tout ensemble ; pour peu que la liqueur renferme des traces appréciables d'iodure, on verra la couche mince de SC^2 en dissolvant l'iode mis en liberté, prendre une teinte violette plus ou moins foncée, on pourra d'autre part (pour contrôler ce premier essai) et en même temps pour rechercher la présence du Br, introduire dans un 2d tube suffisamment long l'autre moitié de la liqueur (après y avoir d'abord fait arriver un peu de BaO^2, de l'eau et quelque peu d'HCl, et au moment où l'on verra se dégager des bulles d'O), préalablement mélangée d'un peu d'empois liquide d'amidon ; l'O naissant qui se formera dans la réaction de HCl sur BaO^2 ne tardera pas à mettre en liberté l'I de l'iodure et le Br du Brômure, l'iode colorera l'empois contenu dans la liqueur en violet bleuâtre plus ou moins intense ; pour reconnaître la présence du Br, on laissera la couche bleuâtre se séparer, puis ayant décanté le liquide surnageant contenant le Br on l'agite avec un peu d'Ether qui dissolvant le Br prendra une teinte jaune plus ou moins prononcée.

Au lieu de décomposer le savon par HCl, il vaut peut-être mieux le séparer de la liqueur alcaline en le précipitant par une Solution saturée de NaCl, filtrer et traiter la liqueur filtrée comme plus haut après l'avoir au préalable saturé presque complètement par de l'HCl.

L'huile de morue pure prend, au contact de $NO^5.HO$ pur et fumant une belle coloration rose, dont on n'aperçoit pas traces quand elle est mélangée d'huile de poisson ; d'après Berzélius cette coloration serait due à la présence de la bile dans l'huile de Morue.

Les SUIFS sont les graisses extraites par fusion du tissu adipeux des ruminants ; elles sont solides à la température ordinaire, incolores, souvent mélangées de substances étrangères qui les rendent jaunâtres & odorants. Elles sont sans action sur les couleurs végétales, saponifiables, fusibles ; mélange de stéarine, de margarine et d'élaïne, elles sont sujettes aux mêmes altérations que l'axonge.

D'après M. Chevreul, le Beurre est composé de Margarine, d'oléine, de stéarine, de butyrine, de caproïne, de caprine et de capryline. Le beurre est rarement pur, parce que dans sa préparation on cherche à y laisser le plus possible de caséum et de lait de beurre ; et qu'on se contente le plus souvent de le battre une seule fois avec de l'eau ; ce caséum gêne beaucoup pour la conservation du Beurre, car en sa qualité de matière albuminoïde, il est susceptible de jouer le rôle de ferment, et de déterminer un rancissement rapide du Beurre.

L'examen de cette matière peut se faire par simple fusion ; les matières étrangères

Le lait peut être mélangé de craie qui donne effervescence au contact des Acides ; on peut isoler la craie par fusion & l'analyser ensuite. On y introduit quelquefois de la fécule ou de la pulpe de pomme de terre, de la farine de blé, du lait durci au feu ; en faisant fondre le beurre au bain-marie avec 10 fois son poids d'eau ces impuretés se déposeront et pourront être reconnues par la teinture d'iode et par l'Ammoniaque (qui dissout le caséine). On a aussi trouvé dans le Beurre du carbonate et de l'acétate de plomb ; la fusion les séparera comme précédemment.

On colore aussi le Beurre avec des substances inoffensives, qui ne font que tromper le consommateur sur la qualité du Beurre : le safran, le suc de carottes, l'orcanette, les baies d'Alkékenge et d'asperge, les fleurs de souci sont employées dans ce but.

Parmi les moyens qui ont été indiqués pour conserver le Beurre, un premier consiste à le traiter par l'eau de chaux qui

qu'il renferme soit par suite d'une purification imparfaite, soit qui ont été ajoutés au beurre dans une intention frauduleuse (ou bien pour en augmenter le poids, ou bien pour le faire monter en Couleur), ces matières étrangères, dis-je, se déposent dans le cas et il sera facile d'en constater la nature.

Comme du reste le Beurre pur est complètement soluble dans l'Ether et dans la Benzine, l'un ou l'autre de ces deux dissolvants pourra être employé pour reconnaître le degré de pureté du beurre (Cependant l'emploi de la Benzine est préférable, l'Ether pouvant donner lieu à un mélange détonant et présentant toujours un emploi plus ou moins dangereux); voici comment on procède dans ce cas: On introduit dans un tube gradué un volume déterminé 20 divisions par exemple de beurre fondu, et on ajoute une quantité suffisante 50 à 60 divisions de Benzine, puis on plonge le tube dans de l'eau maintenue à une température de 30° environ; le Beurre réel ne tarde pas à entrer complètement en dissolution, et il restera un résidu plus ou moins abondant de Caséum et de lait de beurre, pouvant être constitués aussi par des Matières étrangères ajoutées frauduleusement.

Différents moyens ont été proposés pour assurer la conservation du Beurre et l'empêcher de rancir: dans le N. de l'Europe on conserve le Beurre en le salant, mais de cette façon il perd en grande partie sa saveur si estimée des connaisseurs, aussi en Écosse cherche-t-on à suppléer à cet inconvénient en ajoutant par Kilo de Beurre, outre 120 gr. de NaCl, encore 30 gr. de sucre, de cette façon le Beurre se conserve assez facilement.

Mais c'est surtout dans le but d'assurer la conservation du Beurre pour les Voyages au long Cours que de tout temps des expériences nombreuses ont été faites: en Angleterre on se sert dans ce but de cylindres en verre, en fer blanc ou en tôle longs de 0.40 environ, dans lesquels on entasse du beurre à force jusqu'à une distance de 0.03 à peu près de son bord supérieur, en ayant soin qu'il n'y ait point d'interstice entre les différentes parties du Beurre, puis on achève de remplir le Cylindre avec une solution d'acide acétique concentré ou d'acide tartrique dans les proportions de 3 gr. par litre d'Eau. il a été démontré qu'ainsi traité le Beurre se conservait frais et sans altération pendant 2 mois au moins.

Un Genevois propose un moyen de conservation qui, suivant l'inventeur permettrait de le conserver pendant 1 an et même plus; il consiste à enfermer le Beurre (de 1re Qualité autant que possible) dans une enveloppe de papier alluminé, après l'avoir bien entendu complètement débarrassé de toute la Caséine et de tout le lait de beurre qu'une purification peu consciencieuse pourrait y avoir laissés, d'un autre côté après avoir éloigné autant que possible toute l'Eau qu'il peut avoir retenue; pour obtenir à ce dernier résultat, on enferme le beurre dans de la toile, puis ayant entouré le tout de flanelle on le soumet à une expression graduée. Ainsi préparé le Beurre est enveloppé aussi exactement que possible dans du papier alluminé dont voici le mode de préparation: on bat des blancs d'œuf jusqu'à obtention de neige, on y ajoute ensuite par blanc d'œuf 1 gr. de NaCl et 0.50 de Nitre, de ce mélange ainsi préparé on enduit le papier préalablement soumis à une dessiccation complète, puis après l'avoir uniformément enduit, on le dessèche d'abord dans un courant d'air, puis à l'Étuve, enfin on finit même par le laminer; dans ce papier ainsi de nouveau parfaitement séché on enveloppe le Beurre et on le conserve dans un endroit aéré.

B. Matières Sucrées.

Le Miel est un produit sucré que les abeilles vont chercher sur les fleurs et

dissoute Caséum et le lait de Beurre; mais ce procédé a l'inconvénient de produire une faible proportion de savon Calcaire insoluble qui se développe à la surface.

Le Miel est un produit sucré, contenu dans les Nectaires des fleurs, pompé par les Abeilles Ouvrières (apis mellifica) de l'ordre des Hyménoptères, famille des Mellifères. On distingue dans le Commerce plusieurs sortes de miel: Le Miel de Narbonne, le plus estimé est blanc, très grenu, aromatique, d'un goût très agréable. Le Miel du Gâtinais est plus uni, est blanc, moins aromatique. Le Miel de Bretagne est d'un jaune tirant sur le rouge. Son odeur est forte, son goût particulier, peu agréable.

Il y a encore différentes autres espèces de miel, tirés des diverses provinces de France, mais qui sont généralt peu estimées. Le miel qui s'écoule à froid des Gâteaux constitue la première qualité de chaque sorte. Exprimé à chaud, il contient toujours de la cire, du couvain, divers débris de nature animale ou végétale qui le rendent susceptible de fermenter ou de s'aigrir, aussi est-il indispensable de le soumettre à une purification préalable. Falsifications: Amidon, farines, fécules crues ou torréfiées, gomme adraganthe, dextrine, glucose, qui changent la consistance et le goût du produit. Si on le traite par l'eau froide, le miel se dissout, les matières ajoutées étant à peu près toutes insolubles, se portent au fond du vase. Pour reconnaître la présence du $SO^3.CaO$ dans un miel additionné de glucose commercial, on calcine le miel et on reprend le résidu par $NO^5.HO$, on obtiendra une dissolution de $NO^5.CaO$ qu'on reconnaîtra par l'oxalate ammonique. — Miel ordinaire renferme toujours: de la cire, un principe colorant, de la mannite et une substance azotée.

déposent ensuite, après une élaboration spéciale, dans les rayons de leur ruche pour servir à leur nourriture et à celle des jeunes abeilles pendant l'hiver.

On trouve dans le miel deux sucres, l'un cristallisable analogue au glucose, l'autre incristallisable analogue à la mélasse; un miel est de qualité d'autant supérieure qu'il est plus riche en sucre cristallisable; les proportions de ces deux principes varient beaucoup suivant la température moyenne de l'année, et aussi suivant les espèces de plantes sur les fleurs desquelles le miel a été cueilli; quoiqu'il en soit on devra rejeter pour les usages de la Pharmacie tout miel renfermant des proportions un peu fortes de sucre incristallisable, car tous ces miels de qualités inférieures se foncent beaucoup en couleur par l'ébullition et surtout en présence des matières alcalines.

Dans certaines contrées de l'Asie Mineure ou de l'Amérique, on trouve des miels jouissant de propriétés narcotiques à un assez haut degré, ce qui tient tantôt à la plante sur la fleur de laquelle il a été récolté (cas des miels récoltés en Asie Mineure sur l'Azalea Pontica), tantôt à l'insecte qui l'a sécrété (cas de certains miels du Pérou fournis par une guêpe particulière).

Les premières qualités de miels nous viennent du Mt. Ida et de l'île de Cuba. Ce sont des produits incolores, ne renfermant presque pas traces de sucre incristallisable.

En France les plus estimés sont les miels du Gâtinais et du Languedoc, qui ne renferment ni cire, ni matières colorantes acides, ni matières albumineuses que les qualités inférieures renferment qqfois normalement.

Outre ces impuretés qui peuvent exister tout naturellement dans le miel, cette substance peut renfermer des matières étrangères ajoutées dans une intention frauduleuse, ainsi du glucose, du malt d'orge, du sucre de fécule. La présence du sucre de fécule (obtenu à l'aide de $SO^3.HO$) est toujours assez facile à reconnaître; car à moins d'avoir subi une purification complète le glucose commercial renferme ou bien du $SO^3.HO$ ou bien du $SO^3.CaO$ dont la présence sera toujours facile à constater soit par des sels de baryte soit par l'oxalate ammonique; l'addition du malt d'orge sera moins facile à reconnaître; quant à l'addition de farine ou de fécule, on la décèlera en traitant le miel suspect par de l'alcool à 60° qui devra le dissoudre en totalité s'il est pur, mais qui ne dissoudra ni la farine, ni la fécule s'il y en a.

Le Lait est un liquide habituellement alcalin, susceptible d'être mêlé à l'eau en toute proportion, sans perdre sa couleur blanche et son opalinité naturelle et sans donner lieu à aucune séparation. La composition du lait est très complexe: il renferme 1°. de l'eau; 2°. des substances azotées (caséum ou caséine, albumine, lactoprotéine); 3°. une matière sucrée (sucre de lait, lactose ou lactine); 4°. une matière grasse (le beurre), 5°. une matière colorante jaune et une substance colorable en rouge; 6°. des substances aromatiques; 7°. des sels calcaires et magnésiens à l'état de phosphates; 8°. des sels alcalins (lactate de soude, KCl, CaCl, $PO^5.2NaO.HO$, &c). 9° de petites quantités de fer; 10° des traces de soufre, de silice.

Le lait abandonné à lui-même se sépare bientôt en 2 couches: la couche supérieure constitue la crème (beurre mélangé à une plus ou moins forte proportion de caséine coagulée et entraînée), le liquide inférieur est le lait écrémé; la 1ère présente une couleur jaunâtre; la 2de une teinte bleuâtre teinte apparente surtout à l'endroit où le liquide vient toucher les

bords du récipient, teinte qui du reste devient encore beaucoup plus manifeste quand on étend d'eau le lait écrémé.

Le lait est facilement altérable surtout dans les temps chauds, plus encore dans les temps d'orage; il se caille, c. à d. qu'il s'opère une séparation du Caséum; et en effet cette matière albuminoïde n'est maintenue en dissolution dans le lait qu'à la faveur de la légère alcalinité de la liqueur; or dans les conditions que nous venons de mentionner il se développe au bout de fort peu de temps un commencement de fermentation qui a pour effet de transformer une partie du sucre de lait en acide lactique; acide qui venant à sursaturer l'alcalinité de la liqueur, ne tarde pas à entraîner une séparation complète de la Caséine. On peut empêcher que le lait se caille en ajoutant par litre de lait 2 à 3 gs. de bicarbonate de soude, on peut de même par cette addition et en saturant l'acide lactique déjà formé opérer la redissolution de la Caséine dans un lait déjà caillé (pas depuis trop longtemps évidemment) et obtenir de nouveau un liquide ayant toutes les apparences du lait.

Vingt-cinquième Leçon

20. 2. 67

Le lait renferme la matière grasse en suspension et sous forme de globules invisibles à l'œil nu, mais facilement visibles au microscope; on comprend facilement qu'un lait renfermant encore toutes ses parties constituantes présente une densité plus faible qu'un lait écrémé (c. à d. privé en presque totalité de sa partie la moins dense, la matière grasse). On comprend d'un autre côté que des vendeurs peu consciencieux après avoir ainsi, en enlevant la crème, dérobé au lait un de ses principes constituants les plus précieux, celui qui pour ainsi dire contribue le plus à faire du lait une substance alimentaire, arrivent sans difficulté à diminuer la densité du lait (ainsi devenue un peu plus forte par la soustraction de la crème) en l'étendant d'une proportion convenable d'eau; ainsi le lait pur ayant pour densité 1031, le lait écrémé aura une densité 1033; seulement la quantité d'eau qui sera nécessaire pour rendre au lait écrémé la densité normale, est évidemment minime; aussi très souvent le vendeur ne reculera-t-il pas devant une addition d'une proportion d'eau bien plus considérable. Si nous avons à faire simplement à du lait écrémé (ce qui constitue déjà une véritable fraude), le lactodensimètre de Quevenne (dont nous allons faire la description tout à l'heure) nous donnera des indications suffisantes en nous apprenant que le liquide en question au lieu d'avoir une densité de 1031, en aura une de 1033 ou plus; il en sera de même si le lait, après soustraction de la crème a été simplement additionné de proportions d'eau plus ou moins fortes, dans ce cas en effet on remarquera d'abord que le lait au lieu d'avoir une teinte jaune, en aura une bleue d'autant plus manifeste que la quantité d'eau ajoutée aura été plus forte, d'autre part le lactodensimètre nous indiquera des densités plus ou moins inférieures même à la densité du lait normal (car les producteurs ne se contenteront jamais de n'ajouter au lait écrémé que la quantité d'eau strictement nécessaire pour lui rendre une densité à peu près normale), ainsi il n'est pas rare de trouver des laits ainsi sophistiqués marquant 1024 ou même moins au densimètre.

Ajoutons que certains experts, souvent gens autorisés, se refusent à considérer comme une fraude répréhensible la soustraction pure &

D. 1.029 – 1.033

1 litre de lait fournit 100 gr. de caillé et fromage

Lait 100 gr. renferme:

Mat. sol. 12 – 14
Beurre 3.05 – 3.6
Caséine 3.9
Lactine 5 – 6
Sels 0.31

Crème { Beurre 4.5, Caséine 3.5, Petit-lait 92.0 } 100

simple de la Crème ; sous prétexte que certaines industries préfèrent le lait écrémé au lait normal ; mais autre chose est vendre du lait écrémé à des industries qui entendent n'acheter que du lait écrémé autre chose en vendre indistinctement à toute sorte de consommateurs dont la plupart ne se servent du lait que comme aliment et n'entendent certes pas acheter un lait privé d'une bonne partie de ses propriétés alimentaires. Passons maintenant au Lactodensimètre de Quevenne :

Quevenne ayant reconnu que la densité du lait pur varie entre 1029 et 1033 et celle du lait écrémé entre 10325 et 10365, a construit un aréomètre gradué de telle sorte qu'il suffit de le plonger dans du lait pour connaître sa pureté ; pour que l'observation soit bonne, on tient compte de la température et on la ramène à 15°. Cet aréomètre porte 2 échelles dont l'une indique les densités du lait non écrémé, l'autre celles du lait écrémé ; pour pouvoir tirer une conclusion des indications fournies par ce Lactodensimètre, on devra évidemment faire simultanément une autre expérience dans le but de reconnaître si le lait est ou non écrémé ; on se sert à cette fin d'une éprouvette à pied appelée Crémomètre, dont le diamètre intérieur est de 0.042 et la hauteur de 0.16 et qui jauge 200 cm ; elle est divisée à partir de sa base en demi-décilitres et porte une échelle graduée en centièmes dont le 0° correspond à la moitié du premier décilitre d'en haut, et le 40° se trouve sur le trait qui sépare le 2d décilitre du 3e. On verse jusqu'au 0 de l'échelle le lait à essayer et on l'abandonne à lui-même pendant 24 h. entre 12° & 15°. La crème monte peu à peu, et lorsque son volume est devenu stationnaire, on lit sur l'échelle le nombre de degrés qu'elle occupe ; le lait pur du commerce doit donner assez de crème pour marquer au moins 10° ; si le nombre est moindre c'est une preuve qu'il a été écrémé.

C'est sur un principe analogue qu'est fondé le Galactomètre de Chevalier à l'aide duquel on prendra d'abord le degré de lait non écrémé, puis le degré du lait écrémé après avoir déterminé la proportion de la crème à l'aide du Crémomètre ; ces trois essais successifs indiqueront, dans les conditions ordinaires si le lait essayé est écrémé ou non, pur ou additionné d'eau (Le Galactomètre est un aréomètre, le Lactodensimètre indique directement des densités).

Ces moyens sont extrêmement simples, mais ils sont aussi d'une précision plus que problématique ; ainsi pour ne parler que de l'emploi simultané du Lactodensimètre et du Crémomètre, le lactodensimètre n'indique autre chose que des densités sans apprendre le moins du monde s'il on se trouve en présence d'un lait falsifié ou non ; souvent même son emploi induit en erreur : et en effet d'abord la proportion des différents principes contenus dans le lait et en particulier du Beurre subit des variations considérables, d'où des variations énormes dans la densité même du lait naturel : ainsi un lait excessivement riche en beurre pourrait avoir une densité très-faible, et pour cela marquerait au lactodensimètre le même degré qu'un lait ordinaire auquel on aurait ajouté de l'eau ; par contre un lait écrémé mais additionné d'eau pourrait parfaitement présenter la densité d'un lait pur ; en second lieu le lactodensimètre fait commettre encore des inexactitudes bien plus grandes par rapport aux différences de température au moyen des tables : ainsi un lait qui marquerait 1030 en hiver entre 0° & 7°, marquerait environ 1023 ou 1024 seulement en été par 25° à 30° ; dans le premier cas le lait serait jugé pur, dans le 2d, on le regarderait comme mêlé avec un 1/5 d'eau. Quant au Crémomètre, la connaissance de la

nature du beurre suffit pour en démontrer l'insuffisance. Les globules du Beurre ont des grosseurs très différentes et leur ascension est subordonnée à ces dimensions. Au surplus il résulte des observations de M. Doyère que la caséine étant plutôt suspendue que dissoute dans le lait, elle est plus ou moins entraînée par les globules du Beurre, suivant l'état dans lequel elle se trouve; de sorte que la crème peut offrir des compositions différentes dans deux laits possédant d'ailleurs les mêmes proportions de beurre et de caséine. On ne peut donc pas admettre que la richesse d'un lait en beurre soit absolument proportionnelle à la quantité de beurre) crème qui s'en sépare au bout de 24 heures.

L'insuffisance de ces instruments paraîtra d'autant plus manifeste quand nous aurons dit que les fraudeurs savent fort bien qu'en additionnant le lait d'une proportion d'eau un peu forte, on en diminue la densité, et que très souvent ils ne se font pas défaut de rehausser cette densité en y ajoutant certaines substances solubles dans l'eau comme le glucose par exemple, et de faire disparaître la teinte bleuâtre propre au lait écrémé & étendu d'eau en ajoutant de faibles proportions de matières colorantes (certaines infusions insipides) dans le but de restituer au lait à peu près sa teinte jaunâtre.

Donc, conclusion: De ce qu'un lait marque au densimètre une densité très faible, cela ne sera pas une preuve que l'on a à faire à un lait sophistiqué, car nous avons vu qu'un lait normal peut avoir une densité très inférieure à la densité moyenne pour peu qu'il soit très riche en beurre; de ce qu'un lait marque à ce même densimètre une densité normale, ce ne sera pas une preuve que notre lait soit pur, cette indication pouvant se rapporter à un lait écrémé et un peu additionné d'eau ou à un lait écrémé, étendu de proportions d'eau considérables puis additionné d'une substance solide propre à en relever la densité, tout aussi bien qu'à un lait pur et de qualité moyenne.

Le glucose étant soluble dans l'eau et l'addition de fortes proportions d'eau donnant toujours au bout du compte un lait pauvre en beurre et par suite en globules graisseux et en caséine, les indications fournies par le lacto densimètre Quevenne pourraient au besoin être contrôlées par l'emploi du Lactoscope Donné à l'aide duquel son inventeur croit pouvoir comparer assez exactement la richesse de diverses espèces de lait en caséine et en matières grasses. Cet instrument consiste en une sorte de lunette, formée de deux tubes concentriques, munie de deux verres parallèles qui se rapprochent jusqu'au contact, ou s'éloignent par le jeu d'un pas de vis très fin. Un petit entonnoir placé à la partie supérieure, communique avec l'espace que les 2 lames de verre peuvent laisser entre elles; au côté opposé est adapté un manche qui sert à tenir l'instrument. Pour faire l'essai, on introduit le lait dans l'entonnoir et l'on écarte les 2 verres jusqu'à ce que le liquide entré dans la lunette rende invisible la flamme d'une bougie située à un mètre de distance. L'écartement est indiqué par une graduation gravée dans le sens de la longueur du tube intérieur, et dont le 0 correspond au contact des 2 verres. Cet essai est donc fondé sur la supposition que l'opacité du lait est proportionnelle à la quantité de matière grasse et de caséine qu'il tient en suspension, mais cette opacité tient probablement aussi au diamètre des globules graisseux et à l'état de plus ou moins parfaite suspension de la caséine; elle se rattache donc à des causes de nature variable, et les appréciations basées sur le caractère de l'opacité ne peuvent donc encore avoir aucun caractère de précision.

Il n'existe donc à vrai dire aucun moyen pratique pour constater avec exactitude et célérité la qualité du lait, et le seul procédé auquel on puisse et on doive recourir en cas de litige, c'est le dosage régulier de la richesse du lait

Bulletin des 9ᵉ Mont... 1ᵉʳ D... 185..

en principes nutritifs, c: à d: en Caséine, en beurre et encore de lait (encore le sucre de lait pourrait il avoir été ajouté après coup & frauduleusement).

Avant de parler de quelques procédés usités pour le dosage des principes immédiats contenus dans le lait; nous ferons observer qu'il est assez facile de reconnaître un lait qui, après avoir été étendu d'eau, aurait été additionné d'une infusion de certaines racines ou de certaines fleurs dans le but de cacher la teinte bleue (caractère invoqué ordt par les ménagères); il suffit de coaguler le caséum et de filtrer après coagulation : on reconnaîtra facilement si le petit-lait a la teinte pâle du petit lait ordinaire ou s'il présente une couleur jaunâtre plus ou moins prononcée.

Dosage du lait.

a). Procédé Haydlen. Ce procédé a l'avantage de pouvoir être suivi sans exiger l'emploi d'une balance de précision, puisqu'il opère sur des quantités de lait assez notables pour que les résultats soient appréciables à l'aide d'une balance exacte au centigr. par exemple.

On commencera donc par calciner au rouge un poids donné de $SO^3.CaO$ chimiquement pur jusqu'à ce que la balance n'accuse plus de perte de poids appréciable, c: à d: jusqu'à ce qu'il soit parfaitement déshydraté; puis on en pèse exactement, dans une capsule suffisamment grande et tarée, 20 gs: par ex: que l'on humecte ensuite uniformément d'eau de manière à l'hydrater de nouveau complètement; on chauffe le tout au bain-marie ordinaire le temps suffisant pour que, à cette température le plâtre ne perde plus traces d'eau, c: à d: jusqu'à ce que 2 pesées successives faites à un intervalle suffisant n'accusent plus de différence appréciable; comme on a conservé la tare on constatera la quantité d'eau que les 20 gs: de plâtre auront retenue à la température du bain-marie, soit a ce poids et T la tare de la capsule, nous aurons donc ainsi un poids total $= T + 20g + a$. Ceci fait, on délaie le plâtre dans 100 gs: de lait exactement pesés, et on évapore au même bain-marie qui a servi tout à l'heure pour déshydrater partiellement nos 20 gs: de plâtre, en continuant de chauffer jusqu'à obtention d'un poids constant; notre plâtre se trouvant dans les mêmes conditions qu'tout à l'heure retiendra évidemment la même quantité d'eau a, tout ce que la balance accusera en plus que $T + 20g + a$, sera donc la matière autre que l'eau contenue dans nos 100 gs: de lait; pour rétablir l'équilibre, il faudra donc ajouter sur le même plateau que la capsule un poids P qui représentera exactement la quantité d'eau que contenaient nos 100 gs de lait (méthode de double pesée).

Ce qui reste dans la capsule c'est du plâtre imparfaitement déshydraté, la matière grasse du lait, le sucre de lait, de la caséine que l'évaporation en présence de $SO^3.CaO$ a complètement rendue insoluble dans l'eau, des sels insolubles et des sels solubles. Ce résidu est ensuite épuisé par de l'éther qui dissoudra le beurre et rien que le beurre, on continuera les lavages à l'éther jusqu'à ce que ce dissolvant n'y trouve plus rien à dissoudre, puis on réunira les produits de la dissolution éthérée dans une 2de capsule également tarée et que l'on chauffera à une température d'environ 30° jusqu'à évaporation complète de l'éther et obtention d'un poids constant; la différence entre la tare de la capsule et le poids:

après Évaporation nous donnera le poids du Beurre contenu dans nos 100gs. Le résidu resté dans notre première Capsule débarrassé par une douce chaleur des traces d'éther interposé, est ensuite épuisé au bain-marie à l'aide d'eau alcoolisée à 40° Centés in: on recueille le tout sur filtre, on lave avec soin avec de cette même eau alcoolisée chauffée à 50° ou 60° jusqu'à ce que le liquide qui passe s'évapore sans résidu; on réduit ces différents produits, (qui contiennent en dissolution le sucre de lait et les sels solubles) réunis dans une Capsule tarée, dessiccés par évaporation au bain-marie, et par différence de poids on arrivera à connaître la quantité de sucre et de sels solubles contenus dans nos 100gs. de lait. Reste sur filtre le sulfate de chaux, la Caséine et les sels insolubles, on détache le tout avec soin du filtre et on chauffe au bain-marie jusqu'à obtention d'un poids constant, puis retranchant du poids ainsi obtenu le poids T + 20 + a; nous aurons le poids de la Caséine et des sels insolubles. Si enfin nous calcinons le résidu à la même température à laquelle on a primitivement calciné le SO^3 Cao, jusqu'à obtention d'un poids invariable, nous aurons comme résidu le SO^3 Cao anhydre plus les sels insolubles également à l'État anhydre, et si nous pesons une dernière fois nous constaterons une différence de poids qui sera due au départ de l'Eau du SO^3 Cao (a) et à l'incinération complète de la Caséine; nous pourrons de cette dernière pesée déduire par conséquent avec une approximation suffisante la quantité de Caséine contenue dans nos 100gs de lait.

b). Procédé Doyère. M. Doyère opère sur une quantité de lait plus faible, il ne prend que 10 gs: aussi les différentes pesées devront-elles être faites avec une balance de précision.

On prend donc 10gs: de lait qu'on étend de 40gs. d'eau; on chauffe le mélange à 50° ou 60°, puis on ajoute 4 à 5 gttes d'acide acétique; on continue de chauffer jusqu'à coagulation complète de la Caséine et formation du fromage, c.à.d: séparation du Beurre et de la Caséine; cependant on fait 2 filtres égaux en poids, très petits, coupés dans la même feuille de papier non collé; puis on se sert d'un de ces filtres pour effectuer la filtration de nos 50gs: de liquide, on lave ce qui reste sur filtre à l'Eau alcoolisée pour contracter davantage le fromage et pour le débarrasser complètement du sucre et des Sels Solubles; puis on déroule le filtre de manière à ne plus le laisser que plié en deux; ensuite on l'introduit dans l'autre filtre sec et plié de même, et on les place tous les 2 entre 2 feuilles de papier josephs, où on les dessèche en posant la main dessus et comprimant avec force; quand ils ne mouillent plus le papier Josephs, on sépare les 2 filtres également humides et on les transporte sur les 2 plateaux de la même balance: la différence du poids indique la quantité de Caséum contenue dans le lait; mais il est encore bien plus sûr, (quoique moins expéditif) dans un dosage en règle, dessécher les 2 filtres à la température du bain-marie, jusqu'à obtention d'un poids invariable, avant d'en effectuer la pesée. La différence de poids des 2 filtres nous donnera par conséquent le poids du beurre et de la Caséine contenus dans nos 10gs: de lait.

Pour déterminer la proportion du beurre contenue dans le lait, on profite de la propriété que possède l'acide acétique de dissoudre la Caséine; on pèsera donc exactement 10gs: de lait auxquels on ajoutera 40 gs: d'acide acétique étendu de son volume d'Eau, on agite de manière à déterminer la dissolution complète de la Caséine et on verse sur filtre; puis on introduit séparément dans deux capsules pesées, 10gs: du mélange liquide avant la filtration et 10gs: du même mélange après la filtration; on les dessèche à 115° jusqu'à l'obtention de poids invariables: la différence de leurs poids exprime le beurre

Composition du Lait de Vache

	Boussingault	Haidlen	Poggiale
Caséine, albumine & sels insolubles	4.00	5.10	3.80
Matière grasse	4.40	3.00	4.38
Sucre de lait & sels solubles	4.40	4.60	3.54
Eau	87.20 (Moyenne de 18 analyses)	87.30	86.28

Doyère: Eau 87.60; Sucre 4.30; Beurre 3.20; Caséine 3.00; Album: 1.20; Sels: 0.70

Contenu dans le lait soumis à l'analyse. On obtient très aisément cette température en chauffant avec une petite lampe une étuve à doubles parois qui renferme une dissolution faite avec parties égales de CaCl desséché et d'Eau.
Nous connaissons déjà le poids du Caséum contenu dans notre lait; en en retranchant le beurre nous connaîtrons la proportion de Caséine. . .

Dosage du Sucre de Lait.

a). M. Poggiale dose le sucre contenu dans le lait à l'aide d'une liqueur dite d'épreuve, qui n'est autre chose qu'une solution Cupropotassique titrée; seulement pour faire ce dosage il est indispensable de débarrasser le lait du beurre et de la Caséine y contenus, il faudra donc partir du petit lait, après avoir préalablement déterminé à quel volume de lait correspond un volume connu de petit lait; ayant ensuite préparé la liqueur titrée dont par exemple 20cc: exigeront 0.20 de sucre de lait pour que la réduction soit complète, on prendra exactement 20cc: de cette liqueur que l'on mettra à chauffer dans un ballon, puis on y fait arriver peu à peu à l'aide d'une burette graduée autant de petit lait qu'il en faut pour réduire le tartrate cupropotassique contenu dans la liqueur; ce volume contiendra par conséquent 0.20 de sucre de lait, donnée de laquelle il sera facile de déduire la richesse du lait en principe sucré.

b). Les sucres analogues au glucose ont d'un autre côté la propriété de réduire le sulfate d'indigo bleu en indigo blanc en présence d'un excès (extrait) d'alcali; il sera donc facile de préparer une liqueur titrée d'indigo bleu (à l'état de sulfate) dont un volume connu corresponde à un poids connu de sucre de lait; puis ayant mesuré exactement un volume donné de cette liqueur, on y fera arriver à l'aide d'une burette graduée du petit lait préalablement additionné de 1 à 2% de KO. HO, jusqu'à décoloration complète de la solution d'indigo.

La liqueur d'épreuve de M. Poggiale se prépare en dissolvant dans 50 à 60gs: d'eau 10gs: de $SO^3.CuO$ pur et cristallisé; y ajoutant ensuite 10gs: de bitartrate de potasse; le ppté formé dans ces conditions se redissoudra complètement par addition de 30gs: de KO. HO; on finira par ajouter suffisamment d'eau pour obtenir 200cc: de solution finale. . . . . .

De la Conservation du lait.

Depuis longtemps on s'est préoccupé de rechercher un moyen réellement pratique de conservation du lait, cette question a surtout de l'importance quand il s'agit de longues traversées, de voyages au long cours.

On avait d'abord proposé de charger de CO^2 (à la manière des eaux gazeuses artificielles) le lait préalablement additionné d'un peu de bicarbonate de soude; ainsi préparé le lait se conserve très-longtemps, mais la quantité de mousse qui se produit quand on débouche le récipient qui le contient (soit bouteille soit tonneau muni d'un robinet) est si considérable que la quantité de lait contenue dans un vase d'une assez grande capacité est en réalité fort minime; ce procédé de préparation du lait présente donc de véritables inconvénients qui l'ont fait abandonner.

Un autre procédé consiste à ajouter au lait une certaine proportion de sucre puis à évaporer le tout au bain-marie jusqu'à ce que le liquide restant ne représente plus que les 2/5 du volume primitif du lait; à ce moment on l'enferme dans des cylindres

D'où il résulte que Poggiale: de lait renferment en fait de Matières sucrées suivant Boussingault 12.80 – Haidlen 12.70, Poggiale 13.72 suivant Doyère — 12.40 %

hermétiquement fermés et on l'expose pendant 30 minutes à une température de 105° ou 106°; ainsi préparé il suffit de l'étendre de nouveau de la quantité d'eau qu'on lui a enlevée par l'évaporation pour obtenir un lait de très bonne qualité.
Ce procédé fournit d'excellents résultats et permet de conserver le lait pendant fort longtemps; aussi est-il employé depuis 1848 par l'amirauté anglaise.

Par litre de lait on prend 105 gs. de sucre blanc, puis on évapore ce lait sucré dans une bassine large, peu profonde, en ayant soin que la couche de liquide à évaporer ait à peu près toujours une profondeur de 0.014 à 0.015; on empêche la formation d'une pellicule, due à la coagulation de l'albumine, en agitant constamment le liquide pendant toute la durée de l'évaporation; le lait ainsi arrivé au degré de concentration voulue, on l'introduit dans des récipients métal, lignes pouvant être très hermétiquement fermés, récipients qu'on plonge pendant 30' dans un bain-marie marquant 106° environ; on arrive à cette température en ajoutant à l'eau du bain-marie par litre d'eau 150 gs. de mélasse et autant de chlorure de sodium.

Nous n'avons que peu de chose à dire quant aux produits de l'art tirés du règne animal, et nous nous bornerons à parler des **Savons**. Sans doute c'est souvent aussi avec des produits d'origine végétale que l'on prépare ces sortes de composés; mais comme la majeure partie de nos savons sont fabriqués avec des graisses animales, on a jugé convenable de placer ici leur histoire.

Vingt-sixième Leçon | 25. 2. 67.

On appelle **Savon** tout composé salin formé par un acide gras et un alcali caustique soit potasse, soit soude, la nature et les propriétés d'un savon dépendent tout autant de l'alcali qui en fait partie que de la matière première qui a servi à sa préparation: ainsi les savons sodiques sont fermes, d'une consistance assez prononcée, de couleur ord. blanche (la marbrure du savon de Marseille tient à des matières étrangères qu'il tient en suspension) ou du moins peu foncée; tandis que les savons potassiques sont mous, peu consistants, ord. transparents ou au moins translucides (et non opaques comme ceux de soude), de couleur plus ou moins foncée. A Marseille et en général dans le midi de la France, où d'une part on produit beaucoup d'huile d'olives, où de l'autre affluent depuis quelques années toute sorte d'huiles végétales exotiques (beurre d'Illipé, beurre de Galam, huile de Palme, huile de Coco et surtout huile de Sésame), on part généralement des corps gras d'origine végétale qu'on transforme le plus souvent en savon de potasse ou soude ou savons durs; dans le Nord de la France au contraire, on utilise plus souvent des graisses animales et on les saponifie à l'aide de la potasse. Les savons sont en général insolubles dans l'eau chargée de NaCl, et c'est même un moyen qu'on emploie généralement pour séparer le savon de sa dissolution aqueuse, ou pour le séparer d'autres corps se trouvant également en dissolution dans une même liqueur.

Il n'y a que le savon fait avec l'huile de Coco qui se dissolve avec facilité dans une solution de NaCl (au point qu'on peut y incorporer sans en changer l'aspect et sans porter préjudice à sa solubilité dans l'eau des

proportions assez Considérables de sel marin, fraude possible et que l'on a déjà Constatée. Le savon médicinal n'est pas à vrai dire soluble dans une dissolution de NaCl, mais il y reste mélangé en formant une Sorte d'Emulsion dont on ne peut les séparer.
Les Savons de Palme possèdent une odeur de violette assez agréable.
Quand on a à rechercher la valeur réelle d'un savon, on doit s'occuper de déterminer 1°. la Quantité d'Eau qu'il retient, question importante, car le savon est susceptible de retenir une très forte proportion d'Eau, sans cesser pour cela d'avoir l'aspect de tous les Savons du monde, et les fabricants ne se font souvent pas faute d'augmenter de cette façon le rendement en incorporant de l'eau en quantité suffisante au produit de la saponification ; une bonne qualité de savon ne doit renfermer au plus que 10 à 12 % d'eau. Pour arriver à Connaître cette première donnée on réunit 10 gs. de savon râpé récolté tant au pourtour qu'en différents points intérieurs de la masse dans une Capsule tarée d'avance, et on chauffe le tout au bain-marie ou dans une Etuve à doubles parois renfermant de l'Eau, de l'Eau salée ou de l'huile, on Continue de chauffer à cette température jusqu'à ce que le poids de la Capsule demeure Constant, puis on pèse de nouveau ; la différence de ces deux pesées nous donnera la proportion d'eau Contenue dans nos 10 gs.
2°. Cela fait il faudra déterminer la proportion d'acides Gras Contenus dans notre Savon ; dans ce but, on dissout dans une quantité d'Eau suffisante 15 à 20 gs de savon exactement pesés ; on chauffe le tout et on décompose ensuite le savon par HCl en excès qui produit une mise en liberté des acides Gras sous forme de Couche huileuse ; la séparation de cette dernière étant Complète, on retire du feu et après refroidissement on perce la Croûte Supérieure constituée par les acides gras figés, pour déterminer l'écoulement de la solution aqueuse et acide de chlorure alcalin ; on ajoute ensuite à différentes reprises de nouvelles proportions d'eau distillée, on chauffe chaque fois de manière à obtenir un lavage Complet des acides gras, et chaque fois on laisse refroidir et on fait écouler le liquide (eau de lavage) en perçant la Croûte, on Continue ainsi ces lavages jusqu'à ce que l'eau ne donne plus traces de ppté avec $NO^5. AgO$; enfin on dessèche le gâteau suffisamment lavé dans une Capsule tarée et à l'Etuve.
Si Ces acides gras sont constitués pour une forte proportion par de l'acide Oléique, que par Conséquent ils se figent facilement, lentement et avec peine, on fait bien d'ajouter au Savon à décomposer un poids égal de Cire fine (préalablement lavée à l'Eau bouillante) ; cette cire n'éprouvera aucune altération de la part de HCl et viendra tout Connement se mélanger aux acides gras provenant de la décomposition du savon, et former ensuite par refroidissement un gâteau bien ferme et se figeant rapidement, d'ailleurs aussi se lavant plus facilement et plus vite ; après lavage on dessèche à l'Etuve dans une Capsule ; après dessiccation Complète & obtention d'un poids invariable, on fait la tare du Contenant et du Contenu, puis on enlève le gâteau figé gras et comme il reste toujours une certaine portion d'acides gras adhérente aux parois de la Capsule, on lave cette dernière avec une dissolution Etendue de $NaO.HO$ ou même de $CO^2 NaO$, puis à l'Eau distillée et on en fait la tare après dessiccation. Les poids qu'il faudra ajouter au coté de la Capsule pour Etablir l'Equilibre représenteront les poids d'acides gras que Contenait le savon mis en expérience.
On peut arriver encore à cette détermination par un autre procédé, qui consiste

à engager les acides gras du savon dans une Combinaison insoluble à transformer le savon en emplâtre ; dans ce but on pptte la solution d'un poids donné de savon par de l'acétate ou du nitrate de plomb, de manière à obtenir un ppté constitué par de l'oléate, du margarate, du stéarate de plomb &c ; avant d'opérer cette précipitation il sera prudent de rechercher d'abord si le savon (dans le cas d'un savon à l'huile de Coco) ne renferme pas du sel Marin ajouté frauduleusement ; car le PbCl est assez peu soluble et pourrait entacher d'erreur le résultat final ; ou s'il ne renferme pas d'autres substances étrangères également pptables par les sels solubles de plomb. L'emplâtre ainsi obtenu est lavé avec soin à l'Eau bouillante puis desséché dans une étuve marquant de 80° à 100° après quoi on détermine le poids de l'Emplâtre ; puis dans la même capsule de porcelaine dans laquelle on en a opéré la dessiccation on pratique l'incinération ; le résidu en sera du Pb réduit en totalité et un charbon volumineux qui reste à détruire ; on se servira dans ce but de AzO^5HO volatil ou destructible sans résidu, lequel aura pour but de déterminer la Combustion complète du Charbon, et d'oxyder le Pb en le faisant passer à l'État de PbO ; le résidu de cette opération sera donc du PbO pur, on pèsera de nouveau, la différence de ces deux pesées nous donnera le poids des acides Gras recherchés.

Reste à reconnaître la nature des acides Gras ainsi isolés ; on pourra d'abord constater si parmi eux il y a des acides volatils sans destruction et odorants, on se servira dans ce but d'une Cornue munie d'un récipient dans laquelle on chauffera la solution du savon à examiner en présence d'une quantité suffisante d'acide tartrique ; ce dernier est fixe et mettra en liberté l'acide volatil (s'il y en a) sans le détruire en sorte qu'il passera à la Distillation.

3°. On s'occupera enfin de reconnaître la nature de la base et d'en constater la proportion, dans cette intention on incinérera dans une Capsule en platine ou en porcelaine un poids donné de savon ; il restera comme résidu du Charbon mélangé à du $CO^2.KO$ ou à du $NaO.CO^2$; on lessive avec soin ce résidu, on filtre, on épuise complètement le charbon et le filtre par des lavages à l'Eau distillée chaude, puis on réunit le tout de manière à avoir un volume déterminé ; une partie de cette dissolution nous permettra de reconnaître à quel Carbonate alcalin nous avons à faire si c'est du CO^2KO on dosera la potasse à l'état de Chloroplatinate ; si c'est exclusivement du CO^2NaO on en pptera simplement le CO^2 à l'état de CO^2BaO dont on déterminera le poids.

(Nota. Pour obtenir avec la Caméline ou plutôt avec l'huile de ce nom un savon sodique non translucide, opaque, on ajoute à cette huile pour la saponification 10% d'axonge ou de suif).

Le savon médicinal doit être uniquement constitué par un mélange de sels alcalins à acides Gras, il ne devra donc pas renfermer un excès d'alcali (dont l'addition, dans le cas des savons ordinaires, a pour but de rendre la saponification complète). Pour reconnaître si un savon ordinaire contient un excès d'alcali, il suffira de traiter la dissolution aqueuse par du NaCl en quantité suffisante qui déterminera la pptation totale du savon proprement dit, la solution résultant de cette séparation renfermera en outre du NaCl l'alcali en excès si le savon en renfermait et présentera par suite une réaction alcaline (emploi du papier de Tournesol ou du sirop de violettes). Quand il s'agit de savon médicinal, ce moyen ne pourra plus servir, le savon médicinal

restant complètement en suspension dans une solution saturée de NaCl on pourra dans ce cas se servir avec avantage (d'une dissolution) du Calomel, triturer par conséquent le savon suspect en présence de Calomel et avec un peu G. S. d'eau pour faire une pâte molle ; pour peu que le savon renferme des proportions appréciables d'alcali en excès, le Calomel ne tardera pas à noircir.

D'ailleurs le Codex prescrit de laisser le savon médicinal exposé pendant quelque temps à l'air, avant de l'employer ; de cette façon, la NaO.HO s'il y en a, se transforme peu à peu sous l'influence du CO^2 de l'air en $CO^2.NaO$ qui vient peu à peu s'effleurir à la surface et former des fortes moisissures faciles à enlever.

Comment explique-t-on la propriété que possède le savon de dégraisser les étoffes ; Dans l'antiquité on se servait pour dégraisser le linge d'une terre argileuse, et dans ces derniers temps on est revenu à ce procédé depuis si longtemps connu, on commence en effet aujourd'hui à dégraisser les étoffes en les trempant avec de l'eau et de la terre argileuse. Le savon dégraisse peu rapidement & voici comment : Comme le nitrate mercurique neutre, comme le nitrate de Bismuth, les stéarates, margarates, oléates alcalins ont la propriété de se décomposer par l'eau, mais seulement sous l'influence d'une proportion d'eau considérable ; ils se dédoublent en effet dans ces conditions en sels acides qui se séparent (et rendent louche une solution savonneuse fortement étendue) et en sels basiques qui restent en dissolution ; or plongez l'étoffe à dégraisser dans une solution ainsi étendue et cette portion insoluble, ce savon acide ne tardera pas à s'y déposer, et par un contact intime et prolongé avec les matières graisseuses contenues dans l'étoffe, il les modifiera peu à peu, les dissoudra pour ainsi dire (ce qui au bout du compte ne représente rien d'extraordinaire, le savon acide se rapprochant beaucoup des corps gras eux-mêmes par la forte proportion d'acide gras qu'il renferme) et les préparera ainsi à entrer enfin en dissolution complète dans l'autre portion restant de la scission du savon primitif, c'est à dire dans la portion soluble dans l'eau, dans les stéarate, margarate ou oléate basique.

Troisième Partie.

Substances tirées du Règne Minéral.

1°. De leur Récolte
2°. De leur Conservation
3° altérations qui subissent les Substances minérales sous l'influence
1°. De l'air atmosphérique
a) par son état hygrométrique
b) par son Oxygène
c) par son CO^2
2°. De la Lumière.
3°. De la Température.
4° Des Vases dans lesquels on les conserve.

Le Pharmacien se trouve rarement dans le cas de récolter lui-même les substances tirées du règne minéral ; ces substances sont généralement fournies par la nature dans un état de pureté très-relatif, et leur purification fait l'objet de grandes exploitations ; aussi le pharmacien se contente-t-il d'ordinaire de se les procurer dans le commerce, à condition toutefois de constater alors et de vérifier leur état de pureté. Les substances achetées, il faut les conserver, car il est bon de savoir que tout comme les substances de nature organique, les matières inorganiques sont très souvent exposées à subir des altérations plus ou moins profondes sous l'influence des agents extérieurs, ces agents sont l'air atmosphérique avec les différentes substances dont il est composé, la lumière, la chaleur, enfin (et cette dernière influence n'est pas toujours à négliger), l'influence des vases qui contiennent ces substances.

§ 1er. Métalloïdes
a) Soufre : soufre en canons. Fleur de soufre. Soufre capallin.

L'influence de l'air atmosphérique sur un grand nombre de composés minéraux est certes bien la moins contestable; cette influence varie nécessairement suivant les localités puisque suivant la localité varie aussi la composition de ce milieu. Ainsi l'air est plus ou moins humide; sur le littoral de la majeure partie de l'Europe, par exemple, l'humidité de l'air est le plus souvent assez considérable, tandis que sur le littoral américain, aux Etats Unis l'hygrométricité de l'air est toujours assez faible; cette différence tient à bien des causes que voici: sur le littoral européen il règne le plus souvent des vents d'O. qui viennent de parcourir l'espace compris entre l'Europe et l'Amérique, c'est à dire de subir un contact prolongé avec l'eau de la mer; ils sont donc très chargés d'humidité, et le plus souvent ils le restent jusque bien avant dans le continent; parce qu'il ne rencontre pas sur son chemin de grandes forêts capables de les débarrasser; aussi les vents d'O sont-ils même encore humides chez nous, quoique nous soyons déjà assez éloignés du littoral. Aux Etats-Unis au contraire nous trouverons encore le même vent d'Ouest, mais non plus chargé d'humidité, il a eu en effet tout le temps de s'en débarrasser en traversant dans toute sa largeur le vaste continent américain dont les innombrables forêts vierges exigent des quantités prodigieuses de vapeur d'eau pour continuer leur accroissement, vapeur d'eau que le vent d'Ouest leur apporte en suffisante quantité du Grand Océan. Quand donc ce vent arrive sur le littoral de l'Océan Atlantique, il est purifié et considérablement desséché; aussi bien des substances qui sur le littoral européen ne se conserveraient pas par suite de la quantité d'humidité contenue dans l'air, se conserveront au contraire facilement sur le littoral américain. Ce sont les différences et les variations dans l'état hygrométrique de l'air qui sont la cause pourquoi certains sels sont déliquescents, certains autres efflorescents.

L'air agit ensuite par son oxygène; cet oxygène que lui enlèvent constamment toutes les combustions (tant animales que minérales) lui est restitué par le règne végétal dont les représentants ont pour mission d'aller puiser dans l'air ce CO^2 et la vapeur d'eau que les combustions dont il vient d'être question

Usages & Emploi externe & interne.
Préparations: Fleurs de soufre lavées. Soufre précipité. Sulfures. Baume de soufre.

2). Iode
Usage externe & interne (avec précaution)
Préparations: Pommade. Dissolutions aqueuse & spiritueuse. – Sirop – Iodures.

3). Brôme.
Usages externe & interne.
Préparations: Brômures

4). Phosphore.
Usages externe & interne
Exige beaucoup de précautions.
Préparations: Pommade, huile, Ether phosphoré. Acide & Phosphates.

5). Arsenic.

§ II. Métaux

1) Fer. Métaux étrangers: Cu, Zn. Mn.
Usages: Fer métallique. Oxydes et Sels; teintures, extrait.

2) Zinc. Métaux étrangers: Fe, As, rarement Cd.
Usages: Oxydes et Sels.

3) Argent: Métaux étrangers: Cu, Pb, Fe, qqf. Au
Usages: Poudre, Nitrate, Chlorure, Cyanure

4) Cuivre: Métaux étrangers: Fe. Pb. Sb.
Usages: Sels à acides organique ou inorganique

5). Bismuth: Métaux étrangers: Fe. Cu. As.
Usages: Sous nitrate.

6). Plomb: Plombs d'Oeuvre & Plombs Marchands.
Métaux étrangers: Fe, Cu, Sb, rart Ag
Usages: Oxydes, Sels, Cérat, Emplâtres.

7). Cadmium: Usages: Sulfate.

8). Mercure: Métaux étrangers: Sn, Pb, Zn.
Emploi externe & interne
Eau mercurielle. Mercure éteint. Sirop. Sels Oxydes. Pommades. Emplâtres. Composés divers.

9). Etain: Métaux étrangers: Pb
Usages: Etain laminé. Limaille. Oxydes Chlorures.

10). Antimoine: Métaux étrangers: Pb, Fe, Cu, As. – Usages: Poudre, Oxydes Sulfures, Sels, Vin, Teinture

11). Or: Métaux étrangers: Argent.
Emploi & usages: Or battu, poudre Oxyde Chlorure.

produisent à tout moment en si grande abondance, afin de décomposer en retenant pour servir à la formation de leur substance l'H et le C et en rendant à l'atmosphère l'Oxygène régénéré; cet O ainsi sortant du végétal est de l'O ozonisé, c. à d. de l'O dont les propriétés oxydantes sont singulièrement exagérées et le sont d'autant plus qu'il est plus rapproché de sa naissance, car il est bien démontré que cet O perd assez promptement cette qualité et devient inactif; cette transformation de l'O est surtout rapide sous certaines influences extérieures comme l'influence d'une population dense, par exemple. Cet O exerce surtout son action oxydante, comburante sur les sels qui ne sont pas à leur maximum d'oxydation; c'est encore cet O qui, joignant son action à celle de la vapeur d'Eau et surtout de CO^2 de l'air, provoque la transformation des Métaux en Oxydes

Ainsi le Co^2 contenu dans l'air peut déterminer certains métaux, Fe par exemple à décomposer l'Eau (vapeur d'Eau de l'air) à former de l'oxyde ferreux et par suite du $Co^2.FeO$; ce $Co^2.FeO$ ne restera pas dans cet état, il subira ensuite l'action de l'O et finira par devenir oxyde ferrique ou ferroso-ferrique. C'est encore cet Co^2 qui transformera les alcalis caustiques, les oxydes alcalino terreux hydratés (et même anhydres, MgO calciné) en Carbonates.

L'influence de la Lumière est également incontestable, cet agent peut en effet dans certains cas provoquer des transformations complètes dans les combinaisons; ainsi le Kermès, même à la lumière diffuse, passe peu à peu de la teinte brun violacé à la couleur blanche; le soufre doré subit une transformation analogue quoique plus lente. L'acide Nitrique à son maximum de concentration, subit une altération assez prompte sous l'influence de la lumière qui le décompose peu à peu en O et en NO4, et c'est cette vapeur nitrique qui se dissolvant dans l'acide non encore altéré lui donne sa couleur jaune plus ou moins foncée; l'acide moins concentré ne s'altère pas ainsi. Le Ph exposé à la lumière commence par se couvrir d'un enduit blanchâtre, puis l'action de l'O de l'air venant s'y ajouter, il y a oxydation, inflammation même. Nota On peut enfermer la lumière comme on peut enfermer une substance solide ou gazeuse; et c'est probablement cette lumière enfermée non perceptible à notre organe visuel qui permet à certains petits êtres de vivre, d'agir dans des milieux qui nous paraissent parfaitement sombres; cette propriété que possède la lumière de pouvoir être enfermée est facile à prouver: que l'on prenne en effet un étui en étain, en fer blanc ou en bois muni d'un couvercle fermant hermétiquement, auquel on expose pendant quelques minutes cet étui à la lumière directe, qu'on le ferme ensuite, et au bout de 8 mois, d'un an, cette lumière ainsi enfermée pourra encore produire des Epreuves photographiques.

Quant à l'influence de la température, il est superflu d'en parler

Quelques exemples maintenant d'altérations subies par des composés minéraux: Le sulfate ferreux pur exposé à l'air, commence par devenir jaune, brun ensuite; c'est que le FeO de ce sulfate se transforme partiellement en Fe^2O^3; il se forme par suite de l'oxyde ferroso-ferrique et comme l'acide du sel ferreux n'est pas suffisant pour saturer complètement ce nouvel oxyde double formé, le $SO^3.FeO$ sera à la fin transformé en sel ferroso-ferrique basique partiellement insoluble dans l'Eau. Les sulfures exposés humides au contact de l'air ne tardent pas à être décomposés par l'O avec mise en liberté de S

cela soit dit pour les Sulfures métalliques : ainsi le FeS par exemple qui est noir retarde pas à se transformer à l'air en oxyde rouge jaunâtre, véritable hydrate ferrique, car l'oxydation ne s'arrête pas à un déplacement pur et simple du Soufre ; de même CuS noir égal^t se transforme en CuO, ici sans que cela paraisse, CuO étant également noir. Les Sulfites, les hyposulfites éprouvent un autre genre d'altération : ici c'est CO^2 qui intervient, il y a déplacement lent de SO^2 sans ou avec dépôt de soufre et formation partielle de Carbonates (alcalins bien entendu). C'est encore à par suite de l'attaque lente des Cyanures alcalins et des Sulfures alcalins par CO^2 dans un air humide, que ces Composés Salins qui par eux-mêmes sont incolores, émettent une odeur les premiers de CyH, les seconds de HS ; il y a en effet dans ces deux cas transformation lente du sel en Carbonate.

L'air peut d'un autre côté contenir accidentellement certains principes plus ou moins capables d'influencer d'une manière fâcheuse tel ou tel Composé ou élément minéral ; ce sont par exemple des effluves produits plus ou moins abondamment dans certaines grandes exploitations, &c.

Vient enfin l'influence des Vases contenant sur la matière minérale contenue ; prenons par exemple les vases de Cristal ; en France on fait entrer une forte proportion d'oxyde de plomb dans la préparation du Cristal ; il n'est donc pas impossible que certaines substances plus ou moins énergiques venant à attaquer le Cristal plus ou moins superficiellement, il entre par suite en dissolution des proportions souvent assez notables de plomb ; il est facile de comprendre quelle serait l'importance d'un pareil fait si la substance ainsi involontairement adultérée est un Réactif, ou un médicament ; il n'y a pas longtemps qu'on a démontré à un expert qui avait trouvé (dans une affaire d'empoisonnement supposé) du plomb dans toutes les matières à lui fournies par l'exhumation, que le plomb existait non pas dans les restes du Cadavre, mais bien dans les Réactifs qu'il avait employés, ($NO^5.HO$, $KO.HO$, &c.). Dans le verre ordinaire l'attaque du Contenant par la grande majorité des Substances est beaucoup moindre, mais elle n'en est pas moins incontestable ; il est en effet démontré qu'il n'y a pas jusqu'au CO^2 de l'air qui puisse, pourvu que cet air soit renfermé dans un vase en verre (un ballon par ex.) pendant un temps suffisamment long, attaquer le silicate à la surface et se mettre à la place de SiO^3 ; on a trouvé que de l'air riche en CO^2 contenu pendant quelques mois dans un ballon hermétiquement fermé, avait fini par ne plus renfermer de traces de ce gaz, tout le CO^2 avait passé à l'État de Carbonate alcalin dont il a été facile de reconnaître la présence dans l'eau dont on s'est servi pour laver ensuite le Contenant.

§ 1er, Métalloïdes.

Du Soufre. Nous trouvons dans le Commerce différentes Variétés de Soufre, le Soufre en Canons, les Fleurs de Soufre & le Soufre Caballin. Les Fleurs de Soufre, en leur qualité de substance poreuse, peuvent attirer et condenser de l'O qui en transforme souvent une portion en SO^2.

Le soufre le plus estimé nous vient de Sicile ; ce soufre dont la source est le Soufre natif ou des Solfatares est ord^t exempt d'As ; il n'en est pas de même du S extrait en France en si grande quantité aujourd'hui des Pyrites, pyrites qui renferment le plus souvent de l'As à l'État d'AsS^3 ; ce soufre renferme toujours des proportions variables de Sulfure d'Arsenic, aussi doit-il être rejeté pour les usages pharmaceutiques, et l'emploi de pareil Soufre n'est pas toujours sans danger même dans ses applications industrielles.

Quand on achète de la fleur de soufre, il faut avant tout constater s'il renferme

ou non de l'acide Sulfureux (et c'est le Cas le plus ordinaire); de l'eau ayant séjourné plus ou moins longtemps sur un S renfermant du SO^2 ne tardera pas à prendre une réaction acide; un soufre ainsi imprégné de SO^2 devra d'abord être lavé à l'Eau distillée (avant de pouvoir servir aux usages pharmaceutiques) jusqu'à ce que les Eaux de lavage ne présentent plus aucune trace de réaction Acide.

Le Soufre en Canons ainsi que la fleur de Soufre peut renfermer de l'As, auquel Cas il faudra le rejeter; pour reconnaître la présence de l'Arsenic dans du soufre on procèdera de la façon suivante: on mélange le S avec 3 fois son poids de nitre; on projette ce mélange par petites portions dans un Creuset chauffé au rouge jusqu'à ce que la Combustion soit terminée; à ce moment on cesse de chauffer, il reste dans le Creuset du $SO^3.KO$ et de l'$AsO^5.KO$ plus ou moins un peu de nitrite provenant de la décomposition du Nitrate employé en excès; on traite le résidu par $SO^3.HO$ qui décompose le nitrite en dégageant du NO^4, qui décompose également $AsO^5.KO$ en mettant en liberté AsO^5; ce dernier acide étant assez fixe, on peut sans inconvénient chauffer le mélange pour obtenir un départ complet des vapeurs nitreuses; puis on étend d'eau et on fait passer dans la solution un Courant de SO^2 qui s'oxydant aux dépens d'une partie de l'O de l'$AsO^5.KO$ le transforme en $AsO^3.KO$ en devenant lui-même $SO^3.HO$; puis on fait bouillir la solution pour chasser le gaz SO^2 en excès (dont la liqueur est saturée), et on y fait arriver un Courant d'HS qui, malgré l'acidité de la liqueur précipitera l'arsenic à l'État de AsS^3, ppté jaune (orpiment) soluble en totalité dans l'Amo avec formation de sulfarsénite ammonique et production d'un liquide incolore (tandis que le ppté de SbS^3, pour le rappeler en passant, qui se redissout également dans l'Amo (sulfantimonite ammonique) donne au contraire une liqueur colorée en jaune). Si l'on s'était dispensé de faire bouillir la solution avant d'y diriger le Courant de HS, le SO^2 qu'elle aurait retenu aurait formé avec ce même HS un ppté jaune de S ($S^2H^2 + SO^2 = H^2O^2 + S^3$) qui aurait pu momentanément induire en erreur mais qu'il aurait été facile de reconnaître à son insolubilité dans Amo.

Au lieu de réduire $AsO^5.KO$ par SO^2, on pourrait le transformer de suite par SH, ce dernier jouerait alors un double rôle: en premier lieu il agirait comme réducteur, en donnant un dépôt de Soufre, puis il ppterait à l'État d'AsS^3 l'$AsO^3.KO$ qu'il a d'abord servi à former, seulement dans ce cas nous aurons un ppté mixte et il sera alors indispensable de faire intervenir l'Amo pour séparer le S insoluble dans ce véhicule du AsS^3 soluble; il suffira ensuite de traiter par un acide la liqueur filtrée pour obtenir le véritable ppté d'AsS^3.

Un exemple de l'inconvénient grave que peut présenter l'Emploi d'un Soufre arsénifère dans l'industrie: pour ne pas être obligés de mettre le vin en bouteilles, les débitants de vin ont l'habitude de soufrer les Tonneaux, c'est à dire de brûler du S dans la partie intérieure non occupée par le Vin; si ce S est pur il ne donnera que du SO^2 dont la présence en faibles proportions n'est pas d'un grand danger; mais s'il renferme du AsS^3, il se formera en outre du AsS^3 qui se condensera, retombera sur le Vin, s'y dissoudra et donnera ainsi une liqueur plus ou moins toxique, qui pourra produire tout au moins de la diarrhée et des vomissements, sinon davantage.

Du Phosphore. Nous avons vu que le Soufre et surtout la fleur de Soufre demandaient à être Conservés à l'abri de l'air; mais il faut encore donner des soins bien plus minutieux à la Conservation du Phosphore; ce métalloïde demande une surveillance des plus attentives; il faut constam-

Vingt-huitième Leçon (7. Mars. 67).

ment le maintenir sous l'eau et dans des flacons faciles à boucher; ce n'est même pas une précaution inutile de placer ces vases renfermant le Ph dans d'autres vases en fer blanc également remplis d'eau; on renfermera le tout dans un local dont la température ne puisse dépasser une moyenne ordinaire ni descendre jusqu'au point de congélation de l'eau; car déjà à une température relativement assez basse le Ph donne des vapeurs; d'autre part comme l'eau en se congelant augmente considérablement de volume, il pourrait en résulter, s'il en survenait que le Ph venait à se congeler, une rupture du vase contenant, et par suite le Ph pouvant se trouver en contact avec l'air, il peut y avoir inflammation, incendie, &c, et la flamme du Ph est sans contredit la plus difficile à éteindre. Enfin quand on prend du Ph pour une préparation quelconque on fera toujours bien de le tenir sous l'eau jusqu'au moment où l'on devra s'en servir.

Le Ph peut renfermer des impuretés provenant de sa préparation même; en effet le $SO^3.HO$ qui sert à son extraction peut renfermer de l'As à l'état d' AsO^3 ou d' AsO^5 (et il en renfermera toujours pour peu qu'il ait été préparé avec des pyrites (arsénifères), produits arsenicaux qui entreront en dissolution ainsi que le $PO^5.CaO.2HO$ et accompagneront le Ph dans ses différentes transformations, et finiront enfin par être réduits comme le Ph à l'état d'éléments; le produit final de la distillation sera donc dans ce cas un Ph contenant des traces plus ou moins considérables de As, le Ph pourra pour la même raison contenir un peu de S; la présence de ce dernier, au point de vue des applications pharmaceutiques du Ph n'est pas un inconvénient, mais on ne peut pas en dire autant de la présence de traces même d'As; le pharmacien en effet est souvent obligé (et c'est le cas dans le Hanovre) de préparer lui-même son $PO^5.2NaO.HO$ en partant de PH^3O^8, produit d'oxydation de ce Ph; si ce Ph vient à contenir de l'As, il se formera de l' AsO^5 et notre phosphate renfermera des proportions suffisantes d'arséniate pour donner lieu à des empoisonnements.

Pour reconnaître la présence du S et de l'As dans le Ph commercial, on traite dans une cornue 1p: de Ph par 12p: de NHO^6; on laisse d'abord la réaction s'établir à froid, puis, quand le premier effet a cessé on chauffe modérément et seulement à la fin on fait bouillir en chauffant progressivement et avec précaution la cornue sur le ballon au bain de sable; nous aurons comme produit de cette réaction du $PO^5.3HO$ mélangé ou non de $SO^3.HO$ et de $AsO^5.3HO$; pour reconnaître s'il y a ou non du SO^3HO, on en étendra une portion d'eau et on fera arriver dans cette liqueur fortement acide quelque peu de BaCl par exemple; pour peu qu'il y ait des traces de $SO^3.HO$ nous aurons un ppté plus ou moins abondant ($SO^3.BaO$ étant complètement insoluble même dans une liqueur acide); si c'est du $PO^5.3HO$ pur il n'y aura pas traces de ppté, $PO^5.2BaO.HO$ étant facilement soluble dans une liqueur acide.

Pour reconnaître la présence d' AsO^5, il nous faudra procéder d'une autre façon; il existe bien à la vérité des arséniates insolubles, ainsi l'arséniate de baryte, l'arséniate ammoniaco-magnésien, mais leur insolubilité n'est que relative, d'ailleurs ils sont tous également solubles dans une liqueur acide. On commencera donc par faire

passer un Courant de SO^2 dans la liqueur acide étendue d'eau et au préalable débarrassée de toute trace de vapeurs nitreuses par une longue ébullition; et SO^2 réduira à la température ordinaire AsO^5 à l'état AsO^3; nouvelle ébullition pour chasser l'excès de SO^2, puis courant de HS qui nous donnera (si notre Ph contenait de l'As) un ppté jaune de AsS^3 soluble dans l'Amo en donnant une dissolution incolore.

On emploie assez souvent en pharmacie l'Iode & le Brome en nature; leur emploi ne laisse pas que d'exiger certaines précautions.

L'Iode se retire des Soudes des Varechs ou des Eaux de la mer; il est assez souvent fraudé vu son prix assez élevé; ainsi on y trouve de la plombagine, de la houille, du charbon; ces fraudes se reconnaissent facilement, car l'iode fond à 105° et se volatilise complètement; d'ailleurs l'alcool dissout facilement l'iode et laisse les substances étrangères. Une fraude plus commune et plus difficile à reconnaître c'est l'addition d'Eau; les fabricants d'iode savent en effet fort bien que l'iode a la propriété de se combiner ou de se mélanger à d'assez fortes proportions d'eau sans que pour cela son aspect extérieur se modifie en rien; voici un procédé qui nous servira dans la plupart des cas à reconnaître si de l'Iode est pur ou s'il renferme des matières étrangères (que ce soit de l'Eau ou toute autre substance autre que l'Iode); il consiste à combiner l'Iode à un alcali; on forme ainsi des iodures et iodates alcalins formant une solution incolore; si donc on traite de l'iode pur par une quantité exactement proportionnelle d'alcali caustique nous aurons une solution incolore; un faible excès d'iode suffira pour donner une liqueur colorée. Si donc nous prenons 4 gr: d'iode et 1 gr: de NaO.HO en dissolution dans 150 gr: d'Eau et si nous exposons le tout à une douce chaleur, l'iode se dissoudra en entier, seulement comme en prenant ces proportions nous avons un petit excès d'iode, pour peu que nous ayons réellement 4 gr: d'iode, notre solution sera colorée en jaune; si au contraire notre iode contient des quantités appréciables de matières étrangères, il arrivera que les 4 gr: ne contiendront pas assez de iode vrai pour qu'il y ait excès et dès lors notre solution sera incolore. La production d'une liqueur incolore avec les proportions ci-dessus indiquées sera donc une preuve convaincante que notre iode renferme des substances étrangères; cela posé, si cet iode suspect est entièrement volatil, nous en conclurons que l'impureté de notre iode est entièrement constituée par de l'Eau; dans le cas contraire nous aurons un résidu fixe (de l'incinération) dont il sera facile de déterminer la nature et la proportion.

Le Brome est extrait des Eaux mères des Salines où il existe à l'état de MgBr. C'est un liquide d'une densité de 2.99, très-volatil, bouillant à 45°. Il forme facilement avec l'Eau un hydrate, mais ce dernier ne bout pas à 45°. Br se solidifie à -20°, l'hydrate de Brome ne se solidifie pas à cette température. D'un autre côté de l'Eau tenant en dissolution des traces de Br ne se congèle pas. Comme l'iode, Br comporte un mélange avec des proportions d'Eau assez considérables; mais ces mélanges (en proportions plus ou moins définies) se reconnaîtront facilement à leur point d'Ebullition, à leur densité; d'ailleurs on pourra, partant du même principe, constater comme pour l'iode l'état de pureté du Brome.

L'Arsenic est rarement employé en pharmacie ; tout au plus s'il sert à la préparation des acides Arsénieux & arsénique et de leurs Sels. Ce métalloïde est rarement sophistiqué ; d'ailleurs il a un caractère bien tranché c'est d'être volatil sans résidu ; de plus si on le chauffe au contact de l'air, il s'oxyde et donne des fumées blanches dangereuses à respirer d'acide Arsénieux condensable sous forme de petits cristaux blancs octaédriques si on en approche une surface froide.

La vente de l'Arsenic est sévèrement prohibée et cela avec raison : car ce corps simple qui d'ailleurs peut devenir un instrument terrible entre des mains criminelles a d'autre part déjà donné lieu à de nombreux empoisonnements, suites d'imprudences ou de négligences. On a d'ailleurs suffisamment démontré que les infusions de fleurs de saule, de fleurs de Tilleul, que surtout le macéré de Quassia pouvaient servir tout aussi sûrement que l'As pour se débarrasser des Mouches et autres insectes ennemis de notre repos, toutes substances qui présentent l'avantage de n'être nullement nuisibles à l'homme. D'un autre côté différentes substances ont été proposées pour être substituées à l'As comme poison pour se débarrasser de certains rongeurs, le fléau de nos campagnes ; ainsi le Dr. Caussé fait un mélange de Suif 790 gr, Tartre stibié (en poudre fine) 150 gr, Colle forte 50 gr, Coton 10 gr, plus une certaine proportion d'aventurine (espèce particulière de verre que l'on fabriquait autrefois à Venise. En Italie on utilise les squames du Bulbe du Urginea Maritima qui constituent un poison violent pour les Rongeurs, on en fait une poudre fine que l'on mélange avec du fromage et de la graisse de manière à obtenir (?) une masse assez ferme pour pouvoir être mise sous forme de boulettes, boulettes que l'on répand ensuite dans les champs aux abords des trous des Souris & autres.

§. II. Des Métaux.

Quelques Métaux sont employés dans leur état de corps simples ; mais le plus souvent c'en est que sous forme de combinaisons salines ou autres (que la plupart des Métaux trouvent leurs applications en thérapeutique. Certains Métaux soit purs, soit sous forme d'alliages servent à la confection de certains vases ou ustensiles usités en pharmacie, ainsi le fer forgé ou la fonte, le fer battu, le cuivre, l'Étain, le Plomb, le Laiton, le Platine, l'Argent, &c.

Du Fer. On trouve ce métal dans le commerce sous différents États : fonte, fer forgé, acier (la fonte elle-même se distingue en fonte grise qui est moins dure, plus malléable, à aspect nullement métallique, et en fonte blanche qui est non malléable, dure et cassante, à aspect métallique assez prononcé et douée de l'éclat qui caractérise ces Métaux).

On emploie dans la Pharmacie presque exclusivement la Limaille de Fer, à laquelle on substitue d'ailleurs assez fréquemment la limaille d'acier (ce qui constitue une fraude, l'acier étant du fer renfermant des substances étrangères en moindre proportion il est vrai que la fonte)

L'acier renferme toujours du C, quelquefois du Si, voire même du Tungstène ou du Wolfram (métaux dont la présence, en faibles proportions, il est vrai, a été

Constatée dans ces derniers temps, dans les fameuses Épées des manufactures Espagnoles, et qui, suivant de nombreuses expériences toutes récentes ont la propriété de donner à l'acier une élasticité remarquable.
D'ailleurs le fer, sous quelque forme qu'il soit, peut renfermer du Pb et du Mn, &c.... (et en effet le Mn accompagne presque constamment les minerais de fer).
On devra tout d'abord exclure de l'usage médical tout fer renfermant du Carbone, tant l'acier que la fonte.
La limaille de fer peut d'un autre côté renfermer de la limaille de Cuivre, de zinc ou d'autres Métaux; pour reconnaître ces mélanges, on dissout la limaille suspecte dans $SO^3.HO$ ou dans HCl étendu; on transforme ensuite le sel ferreux en sel ferrique en ajoutant une proportion suffisante de $NO^5.HO$ et faisant bouillir; on ajoute ensuite de l'Amo; si nous avions à faire à du fer pur, l'addition de l'Amo aura déterminé la pptation de tout ce fer à l'état de $Fe^2O^3(HO)^3$, la liqueur filtrée sera incolore et ne renfermera plus aucun métal en dissolution; si la limaille de fer renfermait de la limaille de Cu, cette dernière, étant insoluble dans les acides étendus, nous aura donné un résidu insoluble dont la nature est des plus faciles à constater; cependant il peut arriver que ce Cu se soit partiellement oxydé à l'air, CuO ainsi formé sera par suite dissous dans l'acide étendu, mais dans ce cas la liqueur filtrée (après pptation par un excès d'Amo) sera non plus incolore, mais colorée en bleu plus ou moins intense le CuO.HO étant soluble dans un excès d'Amo. Si notre limaille contenait du zinc, la liqueur filtrée (après pptation par un excès d'Amo) sera bien incolore, mais elle retiendra en dissolution le zinc à l'état de ZnO. amo (zincate ammonique) pptable dans ces conditions (à la faveur de l'excès d'Amo) par l'HS en ppté blanc de sulfure de zinc.
Pour reconnaître si la limaille de fer du Commerce (limaille qui pour le dire en passant, nous vient en majeure partie du Tyrol, où on l'obtient par un procédé plus ou moins inconnu, sous forme de poudre fine), renferme ou non de la limaille d'acier, on pourra employer différents procédés:
– 1°) On traitera cette limaille par une solution de SO^2: si nous avons affaire à du fer pur, il entrera complètement en dissolution sous forme d'hyposulfite ferreux; le C et le Si, s'il y en a, resteront insolubles & surnageront sous forme de poudre noire (Vauquelin). – 2°) On met dans une petite fiole du Ag Cl humide, additionné de HCl étendu d'eau et de la limaille par-dessus; par un contact suffisamment prolongé, tout le fer contenu dans notre limaille se substituera à l'Ag du Cl Ag et entrera peu à peu en dissolution (FeCl) avec pptation d'une quantité proportionnelle d'Ag sous forme de poudre noire amorphe tombant au fond; quant au C et au Si, s'il y en a, ils surnageront comme tout à l'heure (Berzélius). – Enfin on pourra employer dans le même but le $SO^3.HO$ étendu, le Cl ou l'S, faire entrer le fer en dissolution à l'état de $SO^3.FeO$, de FeCl ou de FeI; dans tous ces cas nous aurons mis en liberté du C et du Si (si notre fer contenait de l'acier).
(La limaille grossière de fer qui sert à préparer les dissolutions de fer vient des ateliers, et peut renfermer des quantités variables

de $Fe O$, de Cu et de Laiton. Pour découvrir le mélange avec de l'oxyde, on en met dans un tube en porcelaine qu'on chauffe au rouge, et on y fait passer un courant d'H; s'il y a du FeO, il est réduit et il y a production d'Eau. Pour reconnaître la présence du Cu, du Zn ou du Sn, on traite par $NO^5.HO$ qui laisse l'Étain à l'État de SnO^2 insol: et dissout Fe Cu et Zn; on traite cette solution par AmO qui ppte le fer à l'état de $Fe^2O^3.(HO)^3$; le Cu et le Zn passent en dissolution dans la liqueur filtrée à la faveur de l'excès d'AmO; le Cu se reconnaîtra à la couleur bleue de la solution; quant au Zn, on acidule la solution ammoniacale par HCl et on traite par un courant d'HS, la liqueur étant acide, CuS est seul ppté; le Zn reste en dissolution et pourra être pptée ensuite par AmS, après saturation de l'acide HCl en excès par AmO. — Quant à la limaille impalpable, ou fer porphyrisé, elle est très usité pour l'usage interne.

Du Zinc. Le zinc nous est fourni par le commerce sous forme de lames plus ou moins minces ou de plaques; il peut renfermer du fer, du manganèse (ordt 10 à 20 fois moins que de fer), du plomb, de l'Étain, très souvent de l'As; on peut déjà rien que par l'aspect extérieur reconnaître si l'on a ou non à faire à un zinc arsénifère; s'il est en lames très minces et malléables, on peut être quasiment sûr qu'il est exempt d'As; car ce métalloïde rend le zinc cassant et peu propre à être laminé. Pour reconnaître la présence de l'As dans du zinc (présence qui est d'un grand inconvénient quand on veut s'en servir pour des recherches médico-légales), on se sert d'un flacon de Woolff à 2 tubulures; la 1ère porte à l'aide d'un bouchon en liège un tube surmonté d'un Entonnoir et allant jusqu'au fond du flacon, la 2de porte un tube recourbé à angle droit communiquant à l'aide d'un tube à CaCl avec un autre tube plus long en verre de Bohême (presque infusible) et disposé sur un gril, tube de plus ordt effilé en pointe à son extrémité libre; entre le tube à CaCl et le tube de Bohême, on met qqfois une petite colonne de Coton destinée à tamiser le Gaz; l'appareil étant ainsi disposé et le tube en verre de Bohême étant chauffé sur une certaine longueur à une température rouge (à l'aide de charbons placés sur la grille du fourneau), on introduit qques morceaux du Zn à examiner dans le flacon de Woolff et on y fait arriver à l'aide de l'Entonnoir de l'$SO^3.HO$ étendu de 6 fois son poids d'Eau (mélange qu'on a laissé refroidir d'abord); dissolution du Zn à l'État de $SO^3.ZnO$, avec formation d'H naissant qui réagissant sur As (s'il y en a) formera un composé volatil des plus dangereux à respirer, car on ne lui connaît pas d'antidote, et s'il tue plus lentement que AsO^3 et autres, il n'en tue pas moins sûrement pour cela), AsH^3 gaz destructible au rouge et décomposable à cette température en H qui se dégage et en As qui se condense plus loin dans la partie froide du tube sous forme d'anneau à aspect cristallin (pourvu que les proportions d'As soient assez fortes); il se pourrait qu'une partie de l'AsH^3 échappe à l'action de la chaleur rouge, soit que le dégagement gazeux

fût trop rapide, soit que la partie chaude du tube ne fût pas uniformément chauffée ; aussi n'est-ce pas une précaution inutile (puisqu'il s'agit d'un composé aussi délétère que AsH^3) d'allumer le gaz qui se dégage par la pointe effilée du tube de manière à assurer la décomposition complète de l'AsH^3. D'ailleurs le plus souvent, dans les recherches ordinaires, on se sert simplement d'un tube à dégagement effilé par le bout et on allume les produits qui se dégagent ; s'il y a de l'AsH^3, la flamme sera livide, et en l'écrasant par une surface froide, une soucoupe en porcelaine par exemple, nous observerons la formation de taches grises ou noires d'arsenic métallique dont la nature sera facile à constater. Ajoutons cependant que, au commencement de la réaction notre appareil est rempli d'air dont l'O peut former avec l'H naissant un mélange détonant ; aussi est-il prudent d'attendre que le gaz H ait un peu balayé l'appareil avant que de l'allumer, et même avec cette précaution, il n'est pas tout à fait inutile d'entourer d'un linge le flacon de réaction, pour qu'il, en cas de détonation et d'explosion, il n'y ait point d'accidents trop fâcheux.

Vingt-Neuvième Leçon (12. 3. 67)

Outre l'As, le Zn du commerce peut encore renfermer du Cd, plus souvent du fer ; car pour ce qui est du Cd sa valeur commerciale est aujourd'hui 15 à 16 fois celle du Zn, aussi les fabricants sont-ils intéressés à retirer aussi complètement que possible le Cadmium contenu dans le minerai de zinc. Supposons cependant un zinc qui contienne à la fois du Cd et du Fe ; pour reconnaître la présence de ces métaux étrangers, nous partirons de la solution du Zn dans le $SO^3.HO$ étendu ; Zn, Cd et Fe entreront également en dissolution à l'état de sulfates ; quant au Pb si le zinc en renfermait, il est évident qu'il n'entrerait pas en dissolution, le $PbO.SO^3$ étant un des sels les plus insolubles. Étant donnée notre solution de sulfates, nous pourrons faire passer les sels ferreux y contenus à l'état de sel ferrique en additionnant d'une quantité convenable de $NO^5.HO$ et faisant bouillir, traiter ensuite par Amo en excès, de manière à précipiter les oxydes $Fe^2O^3.H^3O^3$ et $CdO.HO$, insolubles dans un excès d'Amo, tandis que $ZnO.HO$ reste en dissolution à l'état de ZnO, Amo.

On peut encore la solution des sulfates étant légt acide, y faire arriver un courant de HS ; pptation du CdS (insoluble dans une liqueur acide étendue), le Zn et le Fe restant en dissolution ; séparation du CdS au moyen du filtre ; la liqueur filtrée est ensuite soumise à une ébullition prolongée pour chasser l'excès de HS, puis addition de $NO^5.HO$ pour suroxyder le sel ferreux ; l'amo en excès déterminera la pptation de l'hydrate ferrique ; $ZnO.HO$ se maintenant en dissolution. On peut enfin pour reconnaître si le zinc est pur ou non traiter la solution ammoniacale par un courant de SH ; si le Zn est pur on obtiendra un ppté blanc (le seul sulfure blanc connu), mais qui sera au contraire gris noirâtre pour peu qu'il renferme des traces appréciables de fer.

De l'Argent. L'argent n'est que rarement employé à l'état métallique ; cependant les dentistes, ou les personnes qui s'occupent de l'argenture peuvent être dans le cas de demander de la poudre d'argent à la pharmacie ; le pharmacien doit donc pouvoir reconnaître si son argent est pur ou non.

L'argent fin du commerce n'est jamais de l'Ag pur ; il renferme toujours des traces plus ou moins considérables de métaux étrangers ; aussi pour les pparations salines dont la base est l'argent, le pharmacien

part il leplus souvent de l'argent monnoyé qui jusque dans ces dernières années renfermait 10% de Cuivre, mais qui aujourd'hui renferme un peu plus de métal étranger; cette mesure est devenue urgente, car la monnaie française étant d'un titre plus élevé que les monnaies étrangères, les pays étrangers ne se faisaient pas scrupule d'acheter moyennant une légère prime la petite monnaie d'argent française qui par suite était devenue des plus rares chez nous.

Pour reconnaître si un Argent est chimiquement pur, on dissout l'ag à froid d'abord, en chauffant ensuite, dans de $NO^5.HO$ Concentré; (cette précaution est conseillée et par la prudence et par l'Economie; car si on chauffe dès le commencement de la Réaction, le dégagement de NO^4 sera une véritable Ebullition, et ne se fera pas sans occasionner des projections souvent fort appréciables de solution de $NO^5.AgO$, d'où perte et inconvénient pour les doigts de l'Opérateur); la solution étant complète, on fait bouillir pour chasser l'excès de $NO^5.HO$; puis on étend d'eau et on traite la solution par une autre solution étendue de ClH, pptation complète de l'ag à l'état de AgCl (un des composés les plus insolubles que l'on connaisse); on chauffe la liqueur pour amener le pelotonnement du AgCl, puis on filtre; si l'ag était chimiquement pur, la liqueur filtrée ne devra plus renfermer aucun corps fixe. ($NO^5.HO$ mis en liberté par HCl et l'HCl en excès étant tous deux volatils), et évaporée dans une Capsule, elle devra ne laisser aucun résidu; c'est dans cette liqueur que devra se trouver le Cu s'il y en a (à l'état de CuCl), et pour en reconnaître la présence, après avoir convenablement concentré la solution, on la divisera en 3 portions: la 1ère additionnée d'un excès d'Amo, donnera une liqueur bleue plus ou moins apparente; la 2de traitée par le Cyanure jaune donnera ou bien un ppté rouge brun marron, si la proportion de Cu est assez forte, ou seulement un liquide rouge vineux (par suite d'une dissolution apparente) si le liquide ne renferme que des traces de Cu; la 3e, traitée par une lame de fer bien décapée donnera un ppté adhérent de Cu métallique. — Reste maintenant à démontrer que le ppté blanc que nous avons recueilli est du AgCl et rien que du AgCl; nous savons en effet que Hg^2Cl est également totalement insoluble même dans une liqueur étendue, que HCl et les chlorures pptent les solutions de plomb pas trop étendues à l'état de PbCl soluble à la vérité dans q: s: d'Eau votre pptation, pour peu que la solution nitrique fut moyennement concentrée, pourra donc renfermer et du Hg^2Cl et du PbCl: et en effet l'ag peut renfermer et du Pb (qu'il contient naturellement ou qui lui a été additionné dans une intention frauduleuse, comme certains lingotiers peu consciencieux l'ont déjà fait plus d'une fois), il peut même renfermer du Hg (à l'état de traces plus ou moins marquées). Le meilleur moyen de reconnaître si notre AgCl contient du PbCl, c'est de le laver suffisamment longtemps avec de l'Eau distillée chaude qui ne dissoudra ni AgCl (ni Hg^2Cl) mais qui entraînera la totalité du PbCl, et les eaux de lavage réunies donneront dans ce cas un pptè noir de PbS par l'HS. Le résidu de ces lavages sera du AgCl renfermant ou non du Hg^2Cl, traité par de l'Amo en excès il devra, si c'est du AgCl pur, s'y redissoudre en totalité; s'il contient du Hg^2Cl, ce dernier restera indissous tout en

modifiant, changeant de Couleur et setransformantén chloroamidure mercureux noir, si l'onn' avait afaire Qu'à un mélange dePbCl etd' AgCl onpourrait immédiatement letraiter parde l' Amo, s'il ya présence de PbCl, ce dernier bienloin desedissoudre entotalité donnera au Contraire unpptéplus abondant et prendra deplus une teinte légt jaune.

Le Cuivre peut renfermer du Fe, du Sb, du Pb même; il estfacile de reconnaître laprésence de ces métaux étrangers: ontraite le Cu suspect par du $NO^5.HO$, le Cu, le Pb, le Fe passenten dissolution al'Etat de nitrates; Sb seul reste insoluble ou du moins forme une Combinaison insoluble d'antimoniate antimonieux ($SbO^5.SbO^3$). Si donc nous avons àfaire à du Cuivre, ce dernier entrera intégralement en dissolution, deplus cettesolution additionnée d' Amo donnera unppté entièrementsoluble dans un excès d'Amo, au Contraire si le Cu renfermait du Fe, du Pb, nous aurions, malgré l'addition d'un excès d'Amo, uneppitation de $Fe^2O^3.3HO$ etde $PbO.HO$ insolubles dans ces Conditions de dissolution ammoniacale. peut outre Cu renfermer du Zn (il suffit quele métal sesoit trouvé mélangé à unpeu delaiton), $ZnO.HO$ étant égalementsoluble dans l'Amo; mais en acidulant légt la liqueur et additionnantde HS, nous aurions uneppitation Complète de CuS le zinc restanten dissolution dansce cas laliqueurfiltrée donnerait un résidu parévaporation deplus saturée pardel' Amo et traitée ensuitepar un Courant de HS elle fournirait unpptéblanc de ZnS.

Le Bismuth sert à lapréparation du Sous-Nitrate de Bismuth; aussi est-il toujours indispensable del' examiner; ilpeuten effet renfermer du Fe etsurtoutdel' As, quand on dissout unBismuth arsenifère dans $NO^5.HO$, As devient AsO^5, etquand ensuite onppite pardel'Eau le $3NO^5.Bi^2O^3$ ainsi renfermant de AsO^5, l'expérience estlà pour démontrer quelatotalité de AsO^5 estentraînée àl'Etat insoluble et accompagne par Conséquentle Sous-Nitrate, dontparsuite l'emploi en médecine présente de graves inconvénients.

Pour reconnaître laprésence de As dansle Bi onpourra seservir avec avantage desindications au Chalumeau; si eneffet on chauffe sur du C et au Chalumeau du Bismuth renfermant del' As, onnetardepas à percevoir une odeur alliacée très-prononcée.

Le Bi peut enoutre renfermer du Fe, du Cu, du Pb (addition frauduleuse); pour reconnaître laprésence decessubstances Etrangères, on dissoutBi dans $NO^5.HO$ enayantsoin defaire arriver peuàpeu etparpetites portions le métal enpoudre grossière dans une Quantité donnée de $NO^5.HO$, et denepas ajouter denouveau Bismuth avantque tout cequi yétait déjà nese soit dissous (depeur defavoriserlaformation d'un nitrate basique fort difficilementsoluble etseulement dans des Quantités prodigieuses de $NO^5.HO$; c'estcequi arrive Quand aulieu d'introduire le Bismuth dans $NO^5.HO$, onverse l'acide Surunpoids unefois donné de Bismuth). Quand toutle $NO^5.HO$ est saturé, on traite la dissolution par 20 fois son Volume d' Eau: ppitation de nitrate basique, formation de nitrate acide quise maintienten dissolution; laliqueurfiltrée pourrarenfermer des nitrates ferrique, deplomb, de Cuivre; traitée par du $SO^3.HO$ étendu oupar unesolution desulfate, elle donnera unppté de $SO^3.PbO$ (si le Bi était plombifère, le $SO^3.PbO$ n'étantsoluble quedans 7000p: d' Eau).

Laliqueur denouveaufiltrée (pourséparerle Pb) devra, traitée par un excès d' Amo

donner, si le Bi Contenait du fer, un ppté brun rougeâtre de $Fe^2O^3.3HO$, et le liquide surnageant renfermera du $CuO.HO$ à l'état de dissolution bleue Céleste, s'il y avait du Cuivre dans notre Bismuth.

Quant au As au lieu de le rechercher dans le Bi lui même on pourra en Constater la présence ou l'absence dans le S: nitrate obtenu.

Le Commerce fournit 2 variétés de plomb; le Plomb d'oeuvre provenant de la réduction du PbO et le Plomb marchand obtenu en partant de la Galène (PbS); la Galène se présente ordt à l'état Cristallin, et plus les Cristaux sont petits, plus ils renferment de l'Argent; et en effet il arrive assez souvent (Comme par exemple dans les Mines du Hartz) que la galène soit assez riche en argent pour qu'on fasse l'extraction de ce métal précieux.

Le Plomb Commercial renferme ou peut renfermer du Cu, du Fe parfois de l'Antimoine; quand on le traite par NHO^6, on dissoudra le Pb, le Fe et le Cu à l'état de Nitrates, Sb seul ne s'y dissoudra pas et se transformera en Antimoniate antimonieux insoluble, la solution nitrique filtrée est additionnée de son vol: d'alcool et traitée par $SO^3.HO$; dans ces Conditions il y a pptation Complète du Pb à l'état de $PbO.SO^3$, (sulfate insoluble Caractérisé par sa solubilité Complète & facile dans du tartrate Ammonique Ammoniacal en une solution pptable en noir par SH avec formation de PbS). Le Cu et le Fe devront être recherchés ensuite dans la solution sulfurique filtrée. On pourra aussi pour reconnaître la présence du Cu et du Fer partir directement de la solution nitrique du plomb et la traiter par un excès de $KO.HO$: insoluble $Fe^2O^3.H^3O^3$, solubles $CuO.HO$ et $PbO.HO$

Le Cadmium dont le nouveau Codex prescrit les Ipréparations Comme obligatoires, pour la simple raison que fort probablement les bons effets (Dss) obtenus à l'aide du $SO^3.ZnO$ étaient dûs à la présence du Cd dans ce Sel, est un métal qu'on ne Connaît que depuis assez peu de temps, et dont la découverte a été fortuite; le profr. Stromeyer dans une visite faite dans une officine, fut conduit par hasard à traiter le vitriol blanc par du HS et fut tout étonné d'obtenir un ppté tout jaune qu'il pensa être du AsS^3, mais qu'il examina plus tard attentivement et qu'il reconnut être dû au sulfure d'un nouveau métal.

Ce métal présente une Certaine analogie avec l'Etain, Comme lui il fait entendre un cri particulier quand on le ploie; seulement le Cri du Cadmium est pour ainsi dire un cri plus distingué, moins grossier.

Le Cd est soluble dans HCl, $SO^3.HO$; supposons que nous ayons à rechercher dans le Cd la présence de l'Etain, du Pb, du Zn, nous le traiterons par $NO^5.HO$, élimination de Sn à l'état de Sn^5O^{10}, dissolution du Cd et des autres impuretés à l'état de Nitrates; la solution filtrée traitée par $SO^3.HO$ étendu donnera s'il y a lieu, un ppté de $PbO.SO^3$; nouvelle filtration, reste dans la liqueur filtrée du $SO^3.ZnO + SO^3.CdO$, un excès d'amo déterminera la pptation de $CdO.HO$ et formation de $ZnO.$ amo soluble; le ppté recueilli sur filtre & lavé est redissous dans $NO^5.HO$ et traité par HS donnera un ppté jaune de CdS insol: dans amo (ce qui le distingue de AsS^3 et de SnS^2).

Le Cadmium est enfin Volatil, presque aussi volatil que le Hg; chauffé sur un Charbon à la flamme d'oxydation, il y aura à l'entour de l'endroit

157

Trentième Leçon
14. 3. 67.

occupé par le métal, une auréole brune constituée par un dépôt de CdO. Le Plomb dans les mêmes conditions donnera une auréole jaune de PbO.

Le **Mercure** s'amalgame assez facilement ; aussi n'est-il pas rare de trouver dans le Mercure à l'état de dissolution des Métaux étrangers, (tels que l'Étain, le Plomb, le Zinc, l'argent, le Cuivre) ; mais c'est surtout l'Étain que l'on y rencontre le plus fréquemment, ce qui s'explique aisément ; en effet dans la préparation du tain, dans la confection des glaces, on emploie toujours un excès de Hg, excès qui s'écoule à la faveur de la légère inclinaison de la surface du verre, mais non sans avoir dissous des quantités assez considérables d'Étain ; or ce mercure ainsi impur peut rentrer dans la consommation sans purification préalable, d'où impureté. Quand dans le commerce, on veut s'assurer de la pureté du Hg on le projette sur une table de marbre bien propre ou sur une surface en bois bien polie ; si Hg est pur il se séparera en globules arrondis, circulaires ; s'il renferme des Métaux étrangers, il est rare que ces globules prennent la forme circulaire ; on dit il fait la queue ; ce procédé ne mérite pas une trop grande confiance, et en effet si du Hg fait la queue, cela n'est pas une preuve que le Hg est impur ; il suffit en effet que la surface ait été enduite de corps gras, ou même qu'elle ne soit pas bien propre, pour que même du Hg pur y fasse la queue. Il est donc plus sûr d'en référer aux caractères chimiques : Et d'abord à froid au Hg pur n'est attaquable ni par HCl ni par $SO^3.HO$; on fait donc subir au Hg suspect un contact de quelques jours avec du HCl concentré ou du $SO^3.HO$; l'un ou l'autre de ces acides dissoudra complètement et le Cu et le Zn et l'Étain ; quant au Pb il formera en cas de HCl un PbCl facilement soluble dans q. s. d'Eau, en cas de $SO^3.HO$ il formera du $SO^3.PbO$ insoluble ; l'Ag seul formera dans les 2 cas un composé insoluble. Resteront donc insolubles dans HCl et l'Ag qui a passé à l'état de AgCl et le Hg qui reste inattaqué, la solution acide pouvant renfermer des chlorures stannique, plombique, cuivrique, zincique dont la présence y sera facile à reconnaître.

D'un autre côté les Métaux étrangers contenus dans Hg peuvent à la suite d'un contact suffisamment prolongé exercer sur certains sels métalliques à leur Maximum d'Oxydation une action réductrice que ne produira jamais Hg seul ; donc un Hg qui après un contact de plusieurs jours avec du sulfate ferrique ou cuivrique, aura formé dans le 1er cas du sulfate ferreux, du $SO^3.Cu^2O$ dans le second (formations faciles à constater) pourra être considéré comme impur.

On peut enfin se baser sur la solubilité dans $NO^5.HO$ ordinaire des sulfures de tous les Métaux étrangers que peut renfermer Hg, HgS y étant seul insoluble ; le Hg en question étant donc transformé en Nitrate, on y fera passer un courant d'HS ; le sulfure ainsi obtenu, devra s'il est formé uniquement par du HgS, être complètement insoluble dans NHO^6, au contraire complètement soluble dans une solution concentrée de KO.HO.

Enfin du Hg pur soumis à la distillation devra passer sans laisser de résidu.

L'**Étain** le plus estimé est celui de Banca ; l'étain du commerce renferme comme impureté la plus ordinaire du Pb, impureté des plus dangereuses surtout dans ces pays où l'on a encore l'habitude à la campagne de donner à l'intérieur l'Étain rapé comme ténifuge (dans l'espoir apparemment que le chatouillement produit par ces raclures

provoquera l'Expulsion du ténia.

Quand on traite de l'Etain pur par du $NO^5.HO$ et à chaud, il se transforme en acide Métastannique Sn^5O^{10} totalement insoluble dans $NO^5.HO$; pour peu qu'il renferme du Pb. ou tout autre métal soluble dans $NO^5.HO$ la liqueur acide obtenue après dépôt du Sn^5O^{10} renfermera ces métaux en dissolution à l'état de Nitrates.

Comme le Pb. est l'impureté la plus ordinaire du Sn, on peut encore pour en reconnaître la présence ou l'absence dans de l'Etain commercial, mélanger ce dernier avec du HgCl et distiller le mélange dans une Cornue munie de son Récipient; dans ce cas réduction complète du HgCl par Sn, formation de $SnCl^2$ (liqueur fumante de Libavius) et de Hg réduit tous les deux volatils; si donc Sn est pur, il ne devra plus rester de résidu dans la Cornue.

L'étain quand il est sous forme de lames ou de lingots fait entendre quand on le ploie un cri particulier un peu moins distingué que celui du Cadmium.

L'Antimoine chimiquement pur est presque aussi blanc que l'Argent, seulement dans ce cas les cristaux qu'il forme sont assez petits; on peut dire en général, que plus les Cristaux obtenus par refroidissement de l'antimoine préalablement fondu, plus, dis-je, ces Cristaux sont volumineux & réguliers, plus le métal est impur; d'un autre côté la présence de Cristallisations en forme de filles de fougère peut être toujours invoquée comme une preuve presque certaine de la présence d'As et de Métaux Etrangers (Cu, Fe, Pb) dans l'antimoine en question (Régule d'Antimoine).

L'impureté la plus fâcheuse et qui n'en est pas moins la plus fréquente pour cela, c'est la présence de l'Arsenic; car les AsO^3, AsO^5 jouissent de la propriété de former avec les acides antimonieux & antimonique des Combinaisons insolubles tellement tenaces que des lavages même à l'eau acidulée ne parviendront jamais à les faire déloger.

La présence de l'As se reconnaît facilement à l'odeur alliacée plus ou moins prononcée, mais toujours perceptible qui se développe quand on chauffe sur un charbon un morceau d'Sb arsénifère et au chalumeau; quand on traite de cette manière du Sb chimiquement pur, en ayant soin de souffler au chalumeau sans interruption, on observe une fusion du Sb en un globule rouge, tournant rapidement sur lui-même en dégageant des fumées blanches de SbO^3 (fleurs argentines) sans produire aucune vapeur alliacée; si on le laisse refroidir lentement, il reste longtemps rouge en continuant toujours à dégager des vapeurs blanches et se recouvrant de petits Cristaux blancs aiguillés (résultat de la Condensation des vapeurs blanches); si on chauffe suffisamment longtemps au chalumeau, on observera sur le charbon autour de l'endroit qu'occupait Sb une large auréole blanche (le Pb dans les mêmes Conditions donnant une auréole jaune de Litharge); enfin si l'antimoine étant fondu, on le verse d'une certaine hauteur sur du papier, il se divise en une infinité de petits Globules qui brûlent en absorbant l'O de l'air et laissant une traînée blanche de SbO^3.

Pour reconnaître dans un Sb la présence du Cu, du Pb, du Fe, on en mélange 1 p. avec 3 p. de nitre, et on projette le mélange par petites portions dans un creuset chauffé au rouge; le résidu sera blanc, si le Sb était pur (dans ce cas en effet

ce résidu est uniquement formé par un sel de potasse à acide antimonieux
ou antimonique ; ce résidu au contraire sera couleur chamois, si notre Sb contenait du Fe, s'il contenait du Cu, il sera suivant les proportions de Cu, bleuâtre ou noirâtre.

(Supposons que nous ayons en présence dans un métal de l'As, du Sb et du Sn. Comment ferons-nous pour séparer ces 3 corps & en constater la présence ? on commencera par dissoudre le métal dans l'eau régale ; la solution traitée par HS donnera un ppté qui renfermera en tous cas outre les sulfures métalliques proprement dits du AsS^3, du SbS^3, du SnS^2 ; pour séparer ces 3 derniers, on reprend le ppté lavé par du AmS qui redissoudra les sulfures arsénieux, stannique et antimonieux (en formant du sulfarsénite, du sulfostannate et du sulfantimonite ammoniques solubles) et laissera tous les autres sulfures à l'état insoluble. Un courant de SO^2 reppera les 3 sulfides de leur solution filtrée ; on recueille de nouveau sur filtre, on lave, puis on met le ppté pendant plusieurs heures en contact avec une solution de bisulfite de potasse contenant un excès considérable de SO^2 ; ce contact est suivi d'une ébullition puis on filtre ; la liqueur filtrée renferme $AsO^3.KO$, de l'hyposulfite de potasse ; on l'additionne de HS ; ppté de AsS^3 accompagné d'un dépôt de soufre provenant de l'action d'un excès de HS sur le (SO^2+S) provenant de l'hyposulfite). quant à SbS^3 et SnS^2 ils sont restés insolubles en présence du $S^2O^4.KO.HO$ et de SO^4 dont par suite été séparés dans la dernière filtration.

L'Or sert dans la pharmacie à la préparation du chlorure d'or et de sodium ; on se sert ordt poudre de l'or monnayé renfermant du Cu et de l'Ag (qq fois du Fe). Quant à l'or en lingots, ou en barres, il renferme fréquemment surtout s'il nous vient de la Californie, de l'iridium, du rhodium, de l'osmium, etc.

Pour reconnaître dans l'or la présence de ces 3 métaux nobles, il suffit de traiter l'or par l'eau régale qui dissout le roi des métaux (ainsi que Cu et Ag), et ne dissout pas l'osmium, l'iridium, ni le rhodium.

L'or pur n'est pas soluble dans $NO^5.HO$, il le devient quand on le fond avec 4 fois son poids d'Ag. Pour reconnaître si l'on a ou non à faire à de l'or monnayé, autrement dit pour rechercher la présence de l'Ag et du Cu, on dissout cet or à chaud dans l'eau régale, on évapore à siccité d'abord à feu nu puis on achève l'évaporation au bain marie ; on reprend le résidu par de l'eau qui laissera à l'état insoluble l'Ag à l'état de AgCl, dissoudra $AuCl^3$ et CuCl ; on filtre et on verse la liqueur filtrée dans une dissolution de $SO^3.FeO$ aiguisée d'un peu de $SO^3.HO$ ou ClH, réduction de l'or à l'état métallique, précipitation sous forme de poudre bleue (par transmission) jaune rouge (par réflexion) ; si l'on versait la liqueur de $SO^3.FeO$ dans la dissolution d'or, il pourrait y avoir formation d'un ppté blanc jaunâtre de sous sulfate, ce qui serait un inconvénient ; voici la

Réaction : $(SO^3.FeO)6 + AuCl^3 = Fe^2Cl^3 + 2(3SO^3.Fe^2O^3) + Au$. On recueille le ppté sur filtre, on lave avec soin, on le dessèche puis on le pèse ; la différence entre le poids du métal employé et le poids du métal recueilli sur filtre nous donnera évidemment le poids des métaux étrangers. Comme il est assez malcommode de peser ainsi l'or à l'état de poudre impalpable, il sera

plus avantageux de faire fondre l'or ou plutôt de le réunir en globule plus facile à peser; on y arrive en le chauffant (l'or divisé, le pp^té pulvérulent) dans un Creuset avec du sel de Borax. — Quant au Cu il faudra le rechercher dans le liqueur de laquelle on a pp^té l'Au à l'aide du $SO^3.FeO$.

On pourrait encore traiter le résidu de l'Evaporation de la solution régale, repris par de l'Eau, par HS, laver le pp^té formé et le redissoudre dans AmS; le AuS^3 se redissoudra seul; les sulfures des Métaux étrangers (et ce sera surtout du CuS, l'Ag ayant déjà été éliminé à l'Etat de AgCl insoluble dans l'Eau) seront recueillis sur filtre, lavés, puis soumis à un examen ultérieur.

Trente & unième Leçon 19.3.67

Emploi de ces Différents Métaux.

On emploie en pharmacie des ustensiles en fer, en Cuivre, en zinc, en plomb, en étain, rarement en platine & en argent. Le zinc à la vérité devrait être proscrit d'une manière absolue, car des expériences nombreuses démontrent que quand on fait bouillir par exemple dans un Vase en zinc un liquide alimentaire, ce dernier entraîne toujours du zinc en dissolution, et par suite acquiert des propriétés Vomitives, toxiques même; il est même dangereux de conserver (par ex: dans les Voyages au long Cours) de l'Eau potable dans des Vases en zinc ou des Vases en fer ou en Cuivre étamés avec du Zn (Comme cela arrive qqfois).

Le Fer présente d'immenses applications générales, et est un métal indispensable pour n'importe quelle industrie; on l'emploie sous deux formes: la fonte et le fer battu. Ce métal est peu attaqué par un Certain nombre d'acides minéraux Concentrés, ainsi SO^3,HO dans son maximum de Concentration n'a pas d'action sur le fer pur, non oxydé; mais les acides étendus même les plus faibles l'attaquent et l'altèrent. Les vases en fer s'altèrent rapidement; et si l'O sec est sans action sur ce métal, il s'oxyde au Contraire très facilement au Contact de l'air humide; cette oxydation (ou production de rouille) est d'ailleurs un phénomène des plus Complexes et à la production duquel Concourent des Causes Variées; Ce n'est pas tant en effet l'O de l'air humide qui sert à oxyder le fer que l'O de la vapeur d'eau Contenue dans l'air, car sous l'influence du CO^2 de l'atmosphère, la vapeur d'eau est décomposée, son O oxydant le fer (avec formation de $CO^2.FeO$, tout comme SO^3,HO étendu dissout le fer en formant du $SO^3.FeO$), son H se dégageant; de plus cet H à l'Etat naissant se combine toujours en partie ou en totalité à l'Az de l'air pour former de l'AzH^3, AzH^3 qui reste intimement Combinée au produit de l'oxydation du fer; aussi la rouille Contient-elle toujours de l'ammoniaque (une tache de rouille, en cas d'expertise médico-légale, pourra donc parfaitement donner lieu à un dégagement d'ammoniaque et de ce qu'une tache ressemblant à de la rouille produise un dégagement d'AzH^3, on ne sera pas par cela même autorisé à Conclure que cette tache était formée par une matière organique azotée, Comme du sang par exemple. — Dans l'eau pure privée d'air, le fer ne s'altère pas; mais une eau renfermant en dissolution des matières Salines attaque rapidement le fer forgé; ainsi les Eaux potables et en général toute eau renfermant des chlorures alcalins et surtout du AmCl, déterminent une oxydation rapide du fer (nous Citerons Comme exemple de l'oxydation du fer par l'Eau tenant en dissolution des Sels, l'oxydation des vieux Canons ayant subi pendant longtemps l'action de l'Eau de mer).

Pour préserver le fer de l'action oxydante de l'air, on a proposé de

l'immerger quelque temps dans une dissolution alcaline caustique qui formant vernis à la surface, agirait comme préservatif; ce procédé serait excellent si l'alcali caustique restait en cet état, et en effet tant que cet alcali n'a pas subi l'action de CO^2 de l'air pour se carbonater le fer reste non oxydé; mais une fois l'alcali complètement carbonaté, l'oxydation du fer se fait très rapidement, avec formation de $CO^2.FeO$.

Autrefois on a vait essayé de galvaniser le fer, c. à d. de le recouvrir d'un autre métal électro-positif, le zinc; ainsi recouvert le fer est bien préservé, mais aux dépens du zinc qui ne tarde pas à subir l'influence de l'air et des produits qu'il renferme; et une fois le zinc altéré, le fer y passe à son tour. — On recouvre aussi souvent les grillages en fer sur les ponts, ou même les grosses plaques en fer qui recouvrent les navires, de les couvrir, dis-je, de minium, mais c'est un mauvais système, car le minium est un corps riche en O, un produit d'oxydation indirecte, et par suite susceptible de céder son O surtout à un corps aussi facilement oxydable que le fer; aussi le fer ainsi recouvert ne s'oxyde pas seulement, il se dissout peu à peu pour peu qu'il ait le contact continu de l'eau, et il n'est pas rare de trouver des plaques de fer trouées par places et présentant des cavités dans lesquelles on retrouve des petits cristaux microscopiques de plomb réduit (cela pour les plaques en fer qui recouvrent les navires).

Le procédé le plus avantageux consiste à recouvrir le fer de minium de fer (il y a même un établissement en France qui ne fournit que ce produit) qui n'est qu'un oxyde ferrique, ne renfermant pas traces de composés de plomb; si ce composé ne présente pas la richesse de teinte du minium, du moins son emploi rend l'oxydation du fer complètement impossible.

Quand il s'agit de préserver des vases devant servir à la cuisson des aliments, on pourra avec avantage recouvrir la surface intérieure du métal d'un émail. On se sert pour émailler les bassines de 2 émaux. L'un consitué par du silicate de plomb, émail d'un aspect beau, brillant, mais d'un emploi dangereux; l'autre dont l'emploi ne présente pas d'inconvénient et devrait être seul toléré, est formé de borosilicate de soude. Il s'applique sous forme de poudre à l'intérieur des vases à émailler qu'on porte ensuite à une température suffisamment élevée, de manière à déterminer la fusion de l'émail et sa répartition en couche égale sur toute la surface intérieure; cet émail est moins beau que le précédent. Les vases émaillés de cette manière peuvent supporter une température assez élevée sans que l'émail se brise; de plus on peut y faire bouillir des solutions salines ou même acides étendues, sans qu'il y ait altération de l'émail ou dissolution partielle de ce dernier. Au contraire une solution acide (renfermant par exemple du vinaigre) dissoudrait partiellement à l'ébullition l'émail au silicate de plomb, et renfermerait par suite du plomb en dissolution; on comprend par suite que des aliments préparés dans une pareille bassine, puissent dissoudre du plomb (pour peu qu'ils renferment un acide quelconque) et par suite devenir d'un usage dangereux. Il faut donc, quand on a à examiner un vase émaillé, rechercher d'abord (surtout s'il doit servir à la confection de substances alimentaires), si l'émail est ou non du silicate de plomb; on arrive facilement à distinguer un émail au silicate de plomb d'avec un émail au borosilicate sodique; il suffit pour cela de faire tomber une

goutte de $NO^5.HO$ dans la bassine; on chauffe légèrement en promenant la goutte dans l'intérieur de la bassine, de manière à en couvrir le plus d'émail possible, jusqu'à évaporation complète de l'acide, pour y verser ensuite après refroidissement une solution d'HS ou de sulfure alcalin, qui donnera, si l'émail était du silicate de plomb, une tache brune ou noire de PbS. il n'y aura point de coloration si l'émail était du borosilicate alcalin. De plus, en cas de silicate de plomb toutes les substances renfermant du soufre parmi leurs éléments (choux et la plupart des aliments animaux), produisant de l'HS, se coloreront en noir pour peu qu'on les fasse bouillir dans une pareille bassine.

Quelquefois on recouvre, par des procédés galvanoplastiques, des métaux facilement attaquables par d'autres moins altérables tant par les solutions salines que même par les acides étendus; c'est ainsi que le fer, préalablement recouvert d'une couche de cuivre (par simple contact avec une dissolution de sel de cuivre) peut être ensuite soumis à l'argenture.

Mais tous les moyens qui peuvent être bons pour préserver des vases ou autres instruments de ce genre, ne peuvent guère servir dans le cas de certains instruments; on pourra alors soumettre le fer & l'acier à l'opération du brunissage [1] qui n'est autre chose qu'une oxydation superficielle du métal avec formation d'un sous oxyde qui préserve ensuite les couches sous-jacentes d'une oxydation plus complète. On emploie souvent cette méthode pour les bayonnettes des fusils, dont elle empêche la lame de luire dans l'obscurité; dans ce but on fait dissoudre dans 4 à 5 p. d'eau un poids égal de beurre d'antimoine autant que possible exempt d'HCl, et on ajoute 1 p. d'acide gallique; on laisse déposer le mélange, puis le fer étant proprement décapé, on le frotte fortement avec un tampon imbibé de cette solution, on le fait sécher pour le frotter de nouveau et le faire sécher derechef, en répétant cette opération un certain nombre de fois suivant le degré de brunissage qu'on veut obtenir; puis on recouvre le tout d'une dernière couche d'huile de lin cuite et on le fait servir à l'usage. — Nous avons vu que la solution de amel est une des solutions salines dans lesquelles l'oxydation du fer est la plus rapide; on peut mettre à profit cette propriété quand il s'agit par exemple de boucher des fentes dans des tuyaux de fonte servant de conduites d'eau; dans ce cas en effet il suffit de faire couler à l'intérieur de ces tuyaux une solution de amel qui les recouvrira d'une couche d'oxyde assez considérable pour produire l'obturation des fissures. — Cette oxydation du fer à la surface devient aussi quelquefois une nécessité dans le cas par exemple de tuyaux de pompe nouvellement posés dans les puits & qui communiquent à l'eau une saveur atramentaire particulière; si on recouvre intérieurement ces tuyaux de amel, cette saveur disparaît. Cette propriété oxydante du amel est encore mise à profit dans la préparation de certains luts à base de fer pour les chaudières à vapeur.

Le Cuivre s'oxyde facilement et se carbonatise facilement à l'air; il y a donc ici action successive de l'O. et puis du CO^2 contenu dans l'air; aussi les vases, les ustensiles en cuivre sont-ils recouverts au bout d'un temps assez court d'une couche de carbonate cuivreux; seulement pour le Cu, une fois la surface oxydée, l'oxydation s'arrête, tandis que pour le fer elle se continue et la profondeur de la couche de rouille ne cesse de s'accroître. Comme les ustensiles en cuivre servent (malheureusement trop souvent) aux usages culinaires, il est évident que si l'on n'a pas soin d'enlever complètement cette couche de $CO^2.CuO$ qui les recouvre quelquefois, il suffira d'y chauffer une substance alimentaire contenant

[1] Autre méthode. On dissout dans 4 p. HO 2 p. [illegible] + 2 p. [illegible] + 1 p. ac. gallique. On frotte l'objet à brunir avec ce mélange en répétant plusieurs fois. [illegible] on fait [illegible] de la potasse [illegible]

Quelque peu d'un acide quelconque pour entraîner du Cu en dissolution et par suite se mettre en danger d'intoxication; on arrive facilement à nettoyer complètement un vase en cuivre ainsi noirci par le carbonate, il suffit de le frotter avec un mélange d'une solution concentrée de $2CrO^3$. KO. HO et de SO^3HO (mais il faut se garder d'y tremper les mains, l'acide chromique étant un caustique violent et formant des plaies assez lentes à cicatriser). — Ainsi nettoyés les vases en cuivre peuvent être employés pour presque toutes les préparations, tant alimentaires qu'autres, à condition qu'on n'y laisse pas refroidir le produit, et qu'on retire la substance du vase pendant qu'elle est encore chaude; car pour peu qu'elle soit tant soit peu acide, il se formera par refroidissement des sels de cuivre solubles, ainsi on peut faire bouillir du vinaigre dans un vase en cuivre bien décapé, sans qu'il y ait dissolution, l'atmosphère de vapeur qui surmonte le liquide empêchant le contact et l'action oxydante de l'air; mais qu'on y laisse refroidir le liquide: par suite de la condensation des vapeurs, le contact de l'air ne sera plus empêché, et il ne tardera pas à se former de l'acétate de cuivre dont la présence sera facile à y constater. — La présence de fer (clous ou poignées) dans l'intérieur d'un ustensile en cuivre serait un inconvénient; car en s'altérant ce métal donnerait de l'oxyde de fer susceptible de céder avec la plus grande facilité de l'O au Cu et de le rendre par suite facilement & directement attaquable par les liquides acides.

Différents procédés peuvent être employés pour préserver les vases en cuivre de l'action oxydante de l'air; les Chinois emploient pour bronzer le Cu un mélange dont fait partie le sulfure de mercure, procédé dispendieux. Chez nous le bronzage consiste à recouvrir le Cu à préserver d'une couche plus ou moins épaisse d'oxyde, en se basant sur ce que, une fois la surface oxydée, cette couche de sous-oxyde préserve le reste d'une oxydation ultérieure; différents procédés de bronzage sont usités. On peut enduire la surface à préserver d'une bouillie homogène faite avec de l'oxyde de fer et de l'eau; faire sécher ensuite et chauffer le tout au rouge; mais un procédé plus avantageux, indiqué par Berzélius, consiste à faire une dissolution de 2p: de vert de gris et d'1p: de sel ammoniac dans q. s. de vinaigre, puis on étend d'eau jusqu'à ce que la saveur du Cu soit à peine sensible, on y plonge l'objet à bronzer, on fait bouillir le liquide pendant quelques instants, et on le retire ensuite pour le laver à l'eau ordinaire; par ce procédé le résultat est des plus rapides; et ce que la nature met des siècles entiers à produire sur les objets d'art, comme les statues par exemple, on arrive à le produire en quelques instants.

On peut encore bronzer le cuivre à l'aide de la solution obtenue en dissolvant 2p: de sel ammoniac, 1p: de NaCl, 1p: de nitre, 1p: d'anis dans 96p: de vinaigre; on y plonge l'objet à bronzer et on fait bouillir. — Ces différentes solutions peuvent également servir à bronzer les médailles et le fer, en les recouvrant d'une légère couche de cuivre avant de les soumettre au bronzage.

L'Argent est presque le métal qui remplirait le mieux les conditions voulues; il est en effet fort peu altérable; ni l'air, ni le CO^2 y contenu, ni l'eau, ni HCl, ni SO^3HO (si ces acides ne sont pas dans un trop grand état de concentration) n'ont de prise sur lui; l'acide nitrique seul dissout facilement l'argent qui d'ailleurs est également attaquable par les chlorures & les iodures alcalins, l'emploi de vases en argent présente encore de grands avantages en ce qu'il n'est pas attaquable par les alcalis caustiques même à la température de leur fusion, avantage que ne présentent même pas les vases en platine. — Au lieu de vases en argent massif, on pourra dans un grand nombre de cas se servir avantageusement de

Vases en Cuivre ou en fer argentés. on pourra arriver par différents procédés à argenter ces différents métaux. Disons d'abord que, quand on se propose d'argenter du fer, il faut commencer par le cuivrer, pour cela on le plonge dans une dissolution de sel de cuivre, après l'avoir convenablement décapé.

On pourra 1°) argenter par galvanoplastie; 2°) argenter en frottant la surface en question avec un mélange d'argent en poudre et de Cyanure de potassium; mais ces deux procédés fournissent une argenture mince & peu durable, ne résistant pas à un frottement avec un corps dur; quand on argente par galvanoplastie, on peut il, est vrai obtenir à volonté une couche d'argent plus ou moins épaisse, suivant le temps que dure le contact de l'objet métallique à argenter avec le Bain d'argent.

3°) On arrive encore facilement à argenter par le procédé que voici: on prépare 2 solutions: a) Chaux vive 2p: suc de raisins ou miel 5p: acide Gallique ou ac: racémique 2p: Eau 650p: — b) $NO^5.agO$ 20p: AzH^3 20p: Eau distillée 650p: La solution a) doit être conservée dans un vase toujours rempli. — On commence par frotter la substance à argenter avec un mélange de Kcy et de poudre d'ag; (ajoutons de suite que pour obtenir la poudre d'argent, on fait une solution de $NO^5.agO$, on la traite par l'acétate ferreux ou un mélange d'acétate de potasse & de $SO^3.\underline{feO}$ en solution; l'ag est immédiatement réduit et se dépose sous forme de poudre blanche); puis on plonge l'objet successivement dans la solution a) et dans la solution b), et ainsi de suite alternativement & successivement jusqu'à ce que le corps soit suffisamment argenté.

4°) Voici un moyen très-simple et qui permet d'argenter d'une manière rapide surtout des objets en verre: on lave d'abord ce dernier dans une dissolution concentrée de Sel de Seignette; d'autre part on verse dans de l'Ammoniaque liquide (aussi pure que possible de produits goudronneux empyreumatiques) du $NO^5.agO$ jusqu'à formation d'un pp^té brun persistant; dès que le pp^té commence à se former, on s'arrête, puis, pour chaques 20 gr. de $NO^5.agO$ qu'on a dissous dans l'Amm, on ajoute autant de fois 14 gr: de Sel de Seignette neutre, et on étend d'Eau de manière à ce que 6000 gr: correspondent à 20 gr: de $NO^5.agO$; puis, si l'objet en verre à argenter est un ballon ou présente une autre forme analogue, on y verse de cette dissolution; si c'est une surface plane, une plaque, on fait couler q.s. de notre solution sur la surface légt inclinée, puis on suspend cette plaque au-dessus de la solution en sorte qu'elle en rase la surface; dans les deux cas il suffira d'un contact de 15 minutes environ pour avoir sur le verre une couche d'ag déjà assez épaisse; Cette couche sera d'ailleurs d'autant plus épaisse que le contact aura été prolongé davantage.

Trente-deuxième Leçon. du 21.3.67

Comment pourrons-nous reconnaître si un vase ou un objet quelconque est en argent ou s'il est constitué par un alliage ressemblant pour l'aspect à l'argent, ou enfin s'il est simplement argenté? A la douane d'Autriche, on se sert d'une réaction qui à vrai dire fournit des résultats peu certains; on se contente en effet de faire séjourner une gtte de solution d'un sulfure alcalin pendant q^ques secondes sur l'objet à examiner, puis de laver à grande eau; s'il reste une tâche brune, on en conclut que l'objet est en argent; mais supposons que le métal qui constitue notre objet à reconnaître soit amalgamé à la surface et nous aurons encore sous l'influence du sulfure alcalin, une tâche brune. — Il est en tout cas plus sûr de mettre à profit la Réaction de l'acide chromique sur l'argent métallique, c'est à dire la production d'un composé salin

d'un rouge intense ; on se sert dans ce but du mélange Guerouë : (bichrômate de potasse 12p: Eau 12p: $SO^3.HO$ 16p.) ; il suffit d'appliquer de cette solution sur l'objet à reconnaître. Si c'est de l'Argenture, nous aurons, aux endroits touchés par la solution chromique, des tâches rouges qui persisteront même après lavage à grande Eau ; si nous avons à faire à un métal simplement argenté, la tâche rouge ne résistera pas à un lavage opiniâtre ; d'ailleurs en cas d'argenture il sera facile de limer, en un endroit quelconque, la surface, d'enlever par conséquent l'argent superficiel, et la partie ainsi mise à nu ne devra plus donner de tâche rouge avec notre liqueur d'épreuve ; car les métaux autres que l'ag ne donneront pas cette tâche rouge si caractéristique. On pourra aussi se servir d'un mélange à poids égaux de $NO^5.HO$ & de bichrômate de potasse, mélange que l'on chauffe légèrement avec l'objet suspect pour le décanter ensuite et le laver à grande eau (en évitant autant que possible les frottements, bien entendu). De l'argent massif se colorera uniformément en rouge pur ; de l'argentan (alliage de Ni, de Zn et de Cu) passera au brun ; un objet de Zn ou de Sn sera simplement corrodé, sans production de tâche ; le mercure (en cas d'amalgame) donnera également une tache rouge, mais moins foncée et d'un rouge moins pur.

Étant donnés des objets en Cuivre argenté hors d'usage, usés et ne pouvant plus servir comme argenterie (de la vaisselle par exemple), comment parviendra-t-on à utiliser l'ag qui y est resté adhérent ? Comme en Angleterre on fait une grande consommation de vaisselle argentée, un chimiste anglais proposa un moyen rapide de dissoudre l'ag sans attaquer le Cu, basé sur un fait bien connu, à savoir que $NO^5.HO$ dans son maximum de concentration (D=1.50) n'attaque ni le Cu ni le Fe, mais dissout parfaitement l'ag ; ainsi quand on met du Cuivre argenté en contact pendant quelques minutes avec du $NO^5.HO$ concentré, la totalité de l'ag entre en dissolution, et une faible proportion seulement de Cu est attaquée. On pourra donc, pour séparer l'Ag, sans perdre que le moins possible de Cu (métal dont il faut également tenir compte vu sa valeur commerciale), employer un mélange de 100K. de $SO^3.HO$ monohyd: et de 5K. de $NO^5.NaO$, chauffer le tout, et avant l'ébullition y projeter les rebuts de Cuivre argenté ; au bout de qques minutes de contact, toute l'ag sera dissous ; pour pouvoir retirer plus facilement le Cu non attaqué au moment opportun, on se sert d'un panier en fil de fer pour supporter le Cuivre, profitant de ce que, ainsi concentrés, les acides employés n'attaquent & ne dissolvent que faiblement aussi bien le fer que le Cuivre. Ainsi retiré le Cu est lavé à grande Eau et pourra servir à toutes sortes d'usages ; quant à l'ag il se trouve dans la liqueur acide ; on l'en ppte à l'aide de HCl ou de NaCl ; on fait bouillir quelques instants pour faciliter la réunion du agCl et sa ppttation immédiate, ppté qui nous amènera ensuite à de l'ag chimiquement pur. Cent Kilos de plaqué ont fourni de cette façon 98.1/4 K. de Cu, 1.210 gr. d'ag et la dissolution acide de laquelle ag avait été ppté à l'état de agCl ne retenait en dissolution que 215 gr. de Cuivre à l'état de $SO^3.CuO$.

On ne devrait jamais employer en pharmacie ni vases de Plomb ni vases de Zinc ; à plus forte raison devrait-on les rejeter d'une manière absolue, quand il s'agit de conserver à froid ou d'y soumettre à l'action de la chaleur des produits devant servir de substances alimentaires. L'eau distillée elle-même dissout l'hydrate de plomb en assez notables proportions ; pour les ustensiles en plomb, le phénomène de dissolution est toujours précédé d'une oxydation. L'eau distillée pure dissout plus facilement le PbO.HO que quand elle vient en

dissolution certaines substances salines ; ainsi on sait que les eaux potables ne dissolvent que fort peu d'oxyde de plomb. Il n'est pas de même pour le zinc qui entre en dissolution tout aussi facilement dans les eaux potables et de rivière que dans l'eau distillée.

On peut se proposer de couvrir d'une couche de zinc certains métaux ou alliages (cuivre, laiton) pour les préserver de l'action directe de l'air ; on y arrive par voie sèche, mais plus souvent par voie humide ; dans ce but on peut se servir de Zn grenaillé et d'une dissolution bouillante concentrée de AmCl, ou de Zn grenaillé & d'une dissolution bouillante de ZnCl ; le zincage est une opération analogue & comparable à l'argenture.

L'Etain sert à étamer les ustensiles en cuivre ; quand on veut étamer par ex : une bassine en cuivre, on commence par bien la décaper soit en la traitant par du SO^3HO étendu, soit en le frottant vigoureusement avec du sable ou avec des prêles ; on la chauffe ensuite en y projetant un peu de AmCl en poudre et puis l'étain ; une fois l'étain en fusion, on le promène avec soin sur toute la surface de la bassine, en ajoutant de temps en temps un peu de AmCl, et frottant constamment la surface interne du vase avec un tampon, de manière à avoir une couche d'étain bien égale, on peut d'ailleurs la faire plus ou moins épaisse à volonté.

Très souvent les étameurs ambulants étament le Cu avec du Zn et non avec de l'Sn ; et en effet le zinc est meilleur marché et fournit même un étamage plus brillant et plus agréable à l'œil ; mais comme l'usage de vases ainsi zincés présente de graves inconvénients, il n'est pas du tout indifférent de vérifier si l'étamage d'un vase donné a été fait bien réellement avec de l'étain, ce qui est facile à constater ; en effet tandis que l'étain n'est pas attaquable par les acides étendus, ces derniers attaquent au contraire & dissolvent le Zn avec la plus grande facilité ; quand donc on veut vérifier un étamage d'un vase en cuivre, il suffit de faire bouillir dans le vase suspect q : s : de vinaigre pas trop étendu ; si la surface interne devient raboteuse, de luisante qu'elle était, le vase pourrait bien avoir été étamé avec du zinc, ce dont on s'assure d'ailleurs en traitant la solution acétique par de l'HS (après avoir au préalable saturé la liqueur acide par un alcali), HS qui donnera en cas de présence de zinc, un ppté blanc de SZn.
Si l'étamage était dû à de l'étain, la surface restera luisante après ébullition du vinaigre & le liquide ne donnera pas de ppté par HS.

Pour dorer certains objets, on fait une dissolution de 1p : de Au^2Cl^3 sec dans 130p : d'eau distillée ; on ajoute ensuite du $KO\,HO\,2CO^2$ jusqu'à saturation (5½ p : on attache l'objet à un fil de cuivre et on le laisse suspendu dans cette dissolution pendant 20 minutes.

Composés Binaires du 1er Ordre.

La question des Eaux potables est une question des plus importantes.

L'Eau se présente dans la nature sous différents états : pluie, neige, givre, grésil, eau liquide (eaux de source, de rivière, de puits, &c...). Disons d'abord qu'il y a à établir une distinction entre les glaces des rivières et les glaces des glaciers, au point de vue leur origine & par suite de l'état de pureté relative de l'eau qu'elles constituent.

Les eaux de source renferment toujours une proportion variable de matières salines ; si cette proportion dépasse une certaine limite, ce ne sont plus des eaux potables, mais bien des eaux minérales.

On considère généralement l'eau de pluie ou l'eau de neige comme de l'eau distillée pure ; ce dernières sont souvent plus impures que certaines eaux de source ;

167.

ainsi il existe dans le Mt. de la Guide un Canal Creusé dans le Roc, dans le granit et dont l'Eau est presque de l'Eau distillée pure (Manufacture de papier Berzélius).

Les pluies d'orage renferment toujours des acides nitrique & nitreux, de l'Amo, le plus souvent de l'HCl, du SO^2 et même du $SO^3 HO$. La quantité de SO^2 que renferme l'Eau de pluie (dans le voisinage d'usines où l'on s'occupe par ex: de griller des minérais pyriteux) peut même devenir assez Considérable pour que Cette Eau décolore certaines Couleurs délicates, et forme par suite des taches sur une robe ou sur un parapluie. C'est surtout au Commencement de chaque pluie que l'Eau qui tombe est la plus chargée d'impuretés, d'autant plus qu'alors elle entraine des quantités de poussières tant minérales qu'organiques répandues dans l'air; il faut donc, quand on veut recueillir de l'Eau de pluie, toujours attendre qu'il ait plu pendant un Certain temps.

Toute eau de source se charge des matières minérales solubles contenues dans les terrains qu'elle parcourt; elle sera donc d'autant plus chargée de matières Etrangères que la source sera plus profonde, car plus elle est profonde, plus la pression exercée à sa surface par l'air atmosphérique sera Considérable, plus par Conséquent Cette Eau sera chargée de CO^2, et plus elle pourra maintenir de sels magnésiens et Calcaires en dissolution. Pour reconnaître si une eau de source a traversé des terrains sédimentaires formés au sein de la mer, il suffit de rechercher si elle renferme du BoO^3; les eaux d'Alsace renferment toujours de l'acide Borique.

Les Eaux de Rivière renferment moins de matières minérales que les Eaux de source, Car au Contact de l'air, le CO^2 y dissous se sépare en grande partie, et par suite il se dépose des quantités proportionnelles de Carbonates alcalino-terreux que l'Eau ne maintenait en dissolution qu'à la faveur de cet CO^2; mais si elles sont moins riches en matières minérales, par Contre elles le sont plus en matières organiques de toute Sorte, Ce qui empêche le plus souvent de les utiliser Comme Eaux potables.

Pour qu'une Eau soit propre à la Cuisson, il faut qu'elle renferme en dissolution de l'air et de l'acide CO^2; les eaux de rivière ne Contiennent d'ord. que fort peu de ces gaz. On a remarqué que l'air dissous dans l'Eau est bien plus riche en O (il en renferme jusqu'à 31 0/0) que l'air atmosphérique qui n'en renferme que 21%.

Les Eaux se distinguent en Eaux Dures & en Eaux Molles; les premières qu'on appelle encore Eaux séléniteuses sont très chargées de Sulfate & de Carbonate de chaux, ce dernier dissous à la faveur d'un excès de CO^2, à l'état de Bicarbonate. Elles sont impropres à la Cuisson des Legumes secs (la matière azotée des legumes formant avec la chaux un sel insoluble), et au savonnage (le Savon formant avec les Sels de chaux des Savons Calcaires insolubles), et à beaucoup d'usages en industrie (teinture, alimentation des chaudières à vapeur).

Toutes les eaux de sources, de rivières, de puits, renferment outre les Sels Calcaires qu'on peut y trouver, des Sels à base de potasse, de soude, d'ammoniaque, de magnésie et des nitrates; les Sels ammoniacaux proviennent en partie des détritus de matières animales, en partie de l'Amo Contenue dans l'air, qui a été dissoute & entrainée par les eaux de pluie; les nitrates se forment chaque fois qu'une base forte est en Contact avec de l'humus.

Pour qu'une eau puisse être Considérée Comme Eau potable, elle doit dissoudre le savon sans former de ppté grumeleux de savons insolubles, elle doit cuire les legumes secs, (haricots, lentilles, &c) sans qu'ils durcissent; les eaux dures devant leurs propriétés de ppter le savon et de durcir les legumes à une trop forte proportion de sels Calcaires qu'elles tiennent en dissolution, on peut dans une Certaine mesure les Corriger et les rendre propres aux usages domestiques, en pptant autant que possible

les sels Calcaires à l'aide d'un Carbonate alcalin comme le $CO^2.NaO$.

2° une autre Condition que doit remplir une eau pour être vraiment potable, c'est qu'elle ne doit pas renfermer de matières organiques en dissolution ou en suspension. Pour reconnaître si une eau renferme des matières organiques, on peut 1° tirer parti des sels d'or, d'une solution de Au^2Cl^3 par exemple, dont quelques gouttes ajoutées à l'Eau à examiner (préalablement chauffée à 50 ou 60°) devront s'y dissoudre sans produire de virement de teinte; pour peu que l'Eau renferme des substances organisées, il y aura réduction du sel d'or et production d'une teinte violette; 2° on pourra aussi faire évaporer au bain-marie une quarantaine de litres de l'Eau à vérifier, mettre le résidu dans une petite capsule avec q.ques gtes de $SO^3.HO$ qui noircira les matières organiques, si le résidu en renferme; ou bien 3° j'on mettra le résidu de l'Évaporation dans un tube au fond duquel on met un petit fragment de $KO.HO$, puis on le ferme avec un bouchon traversé par un tube ouvert, on chauffe ensuite le tube ainsi fermé; si l'Eau contenait des matières animales, il se dégagera des vapeurs ammoniacales qui bleuiront un papier rouge de tournesol placé à l'ouverture extérieure du 2° tube et préalablement humecté.

Après s'être convaincu qu'une eau ne renferme point de matières organiques, il faudra ensuite rechercher les matières inorganiques: l'acide oxalique ne devra pas donner un ppté trop abondant; si l'on veut doser la chaux ainsi pptée, on filtre et on calcine le ppté lavé, séché, le résidu sera de la chaux vive; au liquide filtré, débarrassé par conséquent de sels calcaires, on ajoute de l'Amel et puis du $PO^5.2NaO.HO$; s'il y a de la magnésie, il se formera un ppté de $PO^5.2MgO.Am$, ppté qui recueilli sur filtre & lavé, nous donnera par calcination du $PO^5.2MgO$ du poids duquel nous déduirons la proportion de magnésie contenue dans notre Eau. — Pour y reconnaître la présence de la potasse, on évapore un volume donné d'eau à un certain degré de concentration, on acidule la liqueur avec de HCl et on traite par le $PtCl^2$, il se forme du chloroplatinate de potasse. — Pour trouver l'ammoniaque, on évapore un certain volume d'Eau après y avoir ajouté un peu de HCl ou de $SO^3.HO$, jusqu'à ce qu'il reste un résidu cristallin: on en introduit une partie dans un tube surmonté d'un bouchon percé et muni d'un petit tube de dégagement; on suspend à l'entrée de ce dernier un papier humecté légèrement et on chauffe le 1er tube; s'il y a de l'ammoniaque, il bleuit le papier. — Pour reconnaître dans une eau la présence des nitrates, on prend une partie du résidu de l'Évaporation et on le traite par du $SO^3.FeO$ et du $SO^3.HO$; si le liquide ne donne ni coloration brune, ni coloration fleur de pêcher, il n'y a pas de nitrates. — En traitant l'Eau par un excès d'Eau de chaux, il se forme un ppté blanc dû à du CO^2, à des carbonates ou à de l'alumine; pour démontrer que ce ppté est dû à du CO^2 libre, on verse une fraction de cette Eau ainsi troublée (après addition de $CaO.HO$) dans un volume bien plus considérable de la même Eau non encore pptée; le CO^2 contenu dans ce dernier liquide (si le ppté était dû uniquement à cet acide) redissoudra le $CO^2.CaO$ qui s'était ppté dans le premier, et le ppté disparaîtra alors complètement. — On trouve le $SO^3.HO$ et les sulfates en acidulant le liquide par HCl (HCl) et traitant ensuite par un sel de baryte qui donnera du $SO^3.BaO$ insoluble. — On trouve les chlorures en rendant la liqueur acide par $NO^5.HO$ et y ajoutant du $NO^5.AgO$ qui donnera un ppté blanc, caillebotté. — Il faut enfin rechercher en outre si l'Eau en question ne renferme rien de pptable par HS ou par AmS; une simple coloration verte par ce dernier réactif indiquerait la présence du fer.

Trente-troisième Leçon (28. 3. 67)

Ammoniaque. L'ammoniaque du Commerce est un des produits de la distillation de la houille (usines à gaz); cette ammoniaque présente une pureté suffisante pour les usages ordinaires de la Chimie et de la pharmacie; mais si elle doit servir comme réactif de laboratoire, surtout si elle doit être employée comme médicament interne, on devra chercher à se procurer de l'ammoniaque pure, et on ne peut avoir d'ammoniaque pure qu'en partant du Chlorure ammonique et le décomposant par de la Chaux vive; cependant on peut aussi, et cela se pratique qqfois dans les Pharmacies, purifier l'ammoniaque Commerciale.

Une Ammoniaque préparée par décomposition de AmCl peut renfermer des traces de sel ammoniac entraînées; si on l'a conservée dans des flacons mal bouchés, elle peut renfermer du Co^2. amo, l'ammoniaque en sa qualité de base énergique pouvant absorber le Co^2 de l'air et cela très facilement; la présence du Co^2. amo dans un réactif de laboratoire est un inconvénient et peut, dans des cas d'analyses, devenir une Cause d'Erreur; ainsi l'amo pure ne précipite pas par l'Eau de chaux ou par les sels de baryte, si au Contraire elle a absorbé du Co^2, elle donnera dans les deux cas un pcpté plus ou moins abondant; il est même rare de trouver une Amo totalement exempte de Co^2, car si elle est renfermée dans un flacon un peu Considérable, à mesure qu'il se vide, l'amo enretirée est remplacée par de l'air, et par suite on y introduit un peu de Co^2 qui sera absorbé par l'Amo.

Le Amcl qui a servi à préparer notre amo peut renfermer des matières goudronneuses, envue de Certaines industries (ainsi on sait que du Amcl pur est moins apte à servir d'agent de réduction dans l'opération de l'Etamage par exe. qu'un sel ammoniac renfermant des matières goudronneuses); dans ce cas, notre Amo renfermera des produits empyreumatiques, produits que renferme d'ailleurs le plus ordt l'Amo du Commerce, et auxquels elle doit sa Coloration jaune.

Une ammoniaque ainsi rendue impure par des produits empyreumatiques, présentera d'abord, après saturation Complète de amo par $SO^3.HO$, une odeur empyreumatique, premier indice d'impureté; de plus une ammoniaque de cette nature ne donnera jamais de solution incolore quand on la sature par $SO^3.HO$ ou par $NO^5.HO$, on observera dans les deux Cas des Colorations plus ou moins intenses; enfin quand on sursature une pareille ammoniaque par $SO^3.HO$, et qu'on évapore le tout à sec, on obtiendra un résidu noir, provenant de la Carbonisation de la mat. empyreumatique par l'excès de SO^3HO.

Reste à déterminer la quantité réelle de Gaz azH^3 que renferme en dissolution l'ammoniaque liquide; on pourrait se servir des indications de l'aréomètre; mais outre que l'Ammoniaque du Commerce peut avoir été additionnée d'un liquide moins dense que l'Eau dans le but de diminuer sa densité (fraude qui a déjà été Constatée en Allemagne où l'on a trouvé des ammoniaques liquides additionnées d'alcool), il faut dire aussi qu'à des différences Considérables de richesse en gaz azH^3 ne correspondent que des écarts assez peu sensibles de densités; ainsi la densité de l'Eau étant 1, la densité d'une Ammoniaque marquant 22° Baumé (c.à.d. d'une ammoniaque saturée à la température ordinaire et contenant 480 fois son Volume de gaz azH^3) sera = 0.875 et correspond à 32.5% de gaz azH^3; une densité de 0.9435 Correspondra seulement à 14% d'azH^3, et une D. de 0.9692 Correspondra à 9.5%. Aussi est-il prudent de Contrôler les indications de l'aréomètre en déterminant à l'aide d'une liqueur acide titrée la quantité réelle d'acide qui est nécessaire pour saturer le gaz azH^3 Contenu dans un volume donné d'ammoniaque liquide; l'acide que l'on emploie ordt est le $SO^3.HO$

On sait que 613 p. 65 de $SO^3.HO$ saturent exactement 214.p 146 de gaz azH^3 et 847.44 d'ammoniaque liquide ; 100 p. de $SO^3.HO$ correspondent à 138 p. d'amo liquide et 100 p. d'amo liquide saturent exactement 72 g. 5 de $SO^3.HO$

Nota. Reste à vérifier si toute la capacité de saturation d'une amo liquide est bien due à du gaz azH^3, autrement dit, si notre amo liquide ne renferme pas peut-être un alcali fixe qui y aurait été ajouté frauduleusement dans le but précisément d'en augmenter la capacité de saturation pour les acides ; il suffira pour cela d'évaporer une q. s. de l'ammoniaque à vérifier sur une lame de platine ; il ne devra pas rester de résidu fixe ni présentant une réaction alcaline et une saveur caustique, savonneuse.

<u>Litharge</u>. On connaît dans le commerce deux espèces de litharge : 1° la litharge française ou anglaise ; 2° la litharge d'Allemagne venant de Hambourg ; cette dernière est moins estimée, elle renferme toujours d'assez fortes proportions d'oxyde ferrique et d'oxyde de cuivre. La litharge est un produit de fusion ignée et est parfaite plus dense que le Massicot lequel se présente sous forme d'une poudre jaune. La litharge peut renfermer souvent des matières étrangères, ainsi de la silice provenant des fours de calcination de la litharge, du minium (non point ajouté frauduleusement, mais qui peut s'être formé sous l'influence d'une température un peu trop élevée, $PbO^2.2PbO$), des oxydes de fer et de cuivre (comme nous l'avons vu plus haut pour la litharge allemande) ; enfin, malgré les soins du fabricant, la litharge peut renfermer du CO^2, car elle attire avec assez de rapidité le CO^2 de l'air ; il est même rare de ne pas trouver de litharge ne donnant pas plus ou moins d'effervescence par les acides. La silice peut aussi provenir de mélange frauduleux avec de la brique pilée, aussi devra-t-on rejeter une litharge qui renferme une trop forte proportion de silice. — La litharge doit être autant que possible entièrement soluble dans $NO^5.HO$; la solution nitrique filtrée pourrait être pptée par $SO^3.HO$, mais comme le $SO^3.PbO$ n'est pas complètement insoluble dans l'eau, ce qui pourrait donner lieu à une erreur, on pourrait la ppter plus complètement par une solution alcoolique de HCl, le $PbCl$ étant complètement insoluble dans l'alcool pas trop étendu ; après pptation du Pb, la liqueur filtrée, si notre litharge était chimiquement pure devra ne plus rien renfermer de fixe, et par suite l'évaporation de cette liqueur ne devra donner aucun résidu. Si la litharge renfermait du minium, ce dernier sous l'influence de $NO^5.HO$ se sera dédoublé en PbO soluble et en PbO^2 insoluble dans cet acide ; (la partie insoluble dans $NO^5.HO$ pourra donc être un mélange d'oxyde puce et de silice) ; quant au CuO, au Fe^2O^3, si la litharge en renfermait, ils se retrouveraient en dissolution dans la liqueur filtrée après pptation du $PbCl$, liqueur qui donnerait dans ce cas ou bien un ppté brun, ou bien un ppté bleu avec le cyanure jaune ; on pourrait aussi pour reconnaître ces deux métaux étrangers, évaporer à sec la solution alcoolique filtrée, reprendre par de l'eau, ppter ensuite le Cu par HS à l'état de CuS, et le liquide filtré donnerait enfin un ppté noir de FeS sous l'influence du AmS.

On reconnaîtrait la présence du minium dans la litharge à la coloration brune que donne ce suroxyde sous l'influence de $NO^5.HO$, coloration qui est due à la mise en liberté, dans ces conditions, d'acide plombique brun $\underline{PbO^2}$; une litharge pure, mise en digestion dans de l'eau avec du $C^4H^3PbO^4$, finit par s'y dissoudre complètement ; le minium, s'il en renfermait, y resterait insoluble.

Donc en résumé, de la litharge pure se dissout entièrement et sans effervescence dans du $NO^5.HO$, et la solution ainsi obtenue après pptation du plomb à l'état de $PbCl$ en

présence de l'alcool, ne devra plus retenir en dissolution aucun Composé fixe.

L'Oxyde Rouge de Mercure, s'obtenait autrefois en exposant à l'action continue de l'O de l'air, dans un matras à long col, du Hg métallique &, à une température suffisamment élevée; dans ces conditions HgO se volatilisait à mesure de sa formation et venait se condenser dans le col du Madras (ppté per se); ce produit était sans doute très pur, mais sa préparation exigeait toujours un temps très long; aussi le prépare-t-on aujourd'hui par calcination ménagée du nitrate de mercure; il faut avoir soin dans cette opération de pousser la calcination assez loin pour obtenir une destruction complète du nitrate, et ne pas arriver à un produit incomplètement décomposé, renfermant par suite des nitrates basiques ou des nitrites; la présence de ces produits de destruction intermédiaires pourrait en effet devenir préjudiciable dans certains emplois en thérapeutique, par exemple pour la ppration de pommades ophthalmiques (emploi le plus commun de HgO).

Quoiqu'il en soit le Pharmacien devra toujours préparer lui-même son HgO, ce sera le seul moyen de l'obtenir à l'état de pureté; en effet le HgO du Commerce renferme toujours de nombreuses impuretés; il est mélangé tantôt de minium, tantôt de briques pilées, tantôt même de $SO^3.BaO$ coloré à l'aide de matières organiques.

Un HgO pur de nitrates et de nitrites incomplètement détruits, devra, chauffé dans un tube en verre, se volatiliser complètement en se décomposant en O et en Hg, et le gaz qui s'échappe ne devra pas rougir un papier bleu de tournesol placé à l'orifice du tube. Un HgO pur de $SO^3.BaO$, de minium et de briques pilées devra se dissoudre en totalité dans HCl sans dégagement gazeux extraordinaire (s'il renfermait du minium, on observerait en effet un dégagement de Cl reconnaissable à son odeur; d'ailleurs la présence du minium se reconnaîtrait encore à la coloration brune que donnerait dans ce cas HgO avec $NO^5.HO$); donc le traitement par HCl éliminera toujours le $SO^3.BaO$ et les briques pilées, quant au minium & à la litharge ils se dissoudront l'un & l'autre à la faveur de l'excès de HCl à l'état de PbCl; cette solution chlorhydrique devra être complètement soluble dans l'alcool (nous avons vu plus haut que PbCl est à peu près insoluble dans l'Eau alcoolisée) et dans une quantité suffisante d'Eau; ainsi étendue et traitée par HS, elle donnera d'abord un ppté orange qui se foncera de plus en plus et finira par devenir complètement noir; ce ppté, s'il est du HgS pur, devra être complètement insoluble dans $NO^5.HO$ ordinaire, complètement soluble dans KO.HO (le PbS qui pourrait se trouver mélangé au HgS provenant du PbCl partiellement dissous dans l'Eau, serait soluble dans $NO^5.HO$, insol: dans KO.HO).

Notons encore en passant que le maniement de l'oxyde de mercure demande véritablement de grandes précautions; car si l'on n'a soin de bien se laver les mains après avoir manié ce poison si terrible, il pourrait arriver d'une façon ou d'une autre qu'il s'en introduise une portion dans le tube digestif, et ses effets sont redoutables, il perfore en effet les parois stomachales à l'endroit où est venu se loger un grain quelque petit qu'il soit d'oxyde de mercure.

Le Minium qui entre dans la composition de quelques emplâtres, s'obtient en chauffant modérément le massicot; ce composé peut être considéré comme une combinaison d'acide plombique et d'oxyde de plomb; aussi toutes les fois qu'on le traite par un acide, (l'acide acétique par ex), cet acide le décompose en PbO qu'il dissout et en oxyde puce PbO^2, brun, formant un résidu insoluble. Traité par HCl le minium donne un dégagt de Chlore. Comme la litharge, le minium peut renfermer du CO^2 condensé dans l'atmosphère. — Le minium qui se présente du reste sous forme de poudre rouge, peut renfermer de la litharge; pour constater la

présence de la litharge dans un minium, on mêle de l'acétate neutre de plomb et du minium en question, on délaie le tout dans de l'eau, et on laisse macérer la bouillie ainsi obtenue pendant plusieurs mois dans un vase clos, puis on étend d'eau distillée et on filtre; si ce liquide filtré ppte la gomme, cela prouve qu'il s'est formé une certaine proportion d'acétate basique, et par suite que l'acétate neutre a trouvé dans le minium de la litharge à dissoudre, car le minium est complètement insoluble dans une solution d'acétate neutre de plomb.

<u>Peroxyde de Manganèse</u>. Ce produit est d'un emploi beaucoup plus fréquent dans les arts industriels et dans la pharmacie; dans les laboratoires il est surtout utilisé comme source de production du Chlore: $MnO^2 + H^2Cl^2 = MnCl + H^2O^2 + Cl$.

Ce peroxyde est très-répandu dans la nature; on en connaît différentes variétés plus ou moins riches en peroxyde réel; quant à la gangue qui accompagne le MnO^2, c'est tantôt du SO^3BaO ou du CO^2BaO, tantôt du CO^2CaO. La variété de MnO^2 la plus estimée est celle connue sous le nom de Pyrolusite qui se présente en cristaux prismatiques couleur gris d'acier et qui renferme souvent jusqu'à 95% de MnO^2; mais on connaît une autre substance présentant à peu près la même couleur que la pyrolusite, c'est du sesquioxyde de manganèse hydraté $Mn^2O^3.3HO$ qui donne nécessairement une quantité de Cl inférieure et possède par suite une valeur réelle bien plus faible, puisqu'à poids égaux il produit moins d'effet utile que MnO^2; on trouve souvent de ce sesquioxyde mélangé frauduleusement à la pyrolusite; on distingue facilement la pyrolusite vraie du $Mn^2O^3.3HO$, en effet la première frottée sur un morceau de porcelaine dépoli donne un trait noir, Mn^2O^3 donne une marque brune. La pyrolusite triturée donne une poudre noire sans éclat métallique. Mais tous ces caractères physiques ne peuvent pas nous suffire pour nous prononcer d'une manière certaine; et il est indispensable, si l'on veut être complètement renseigné sur la valeur réelle d'un peroxyde de manganèse du commerce, de déterminer par des opérations analytiques les proportions réelles de MnO^2 qu'il renferme.

On peut en faire l'essai de deux manières:

Trente-quatrième Leçon
2 Avril 1867

1° En évaluant directement la quantité de Cl que peut fournir un poids donné de MnO^2: ce procédé dû à Gay-Lussac est basé sur ce que la quantité de MnO^2 réel contenu dans un peroxyde du commerce est proportionnelle à la quantité de Cl que fournit ce dernier sous l'influence d'un excès d'HCl. On sait que 3g.980 de MnO^2 pur fournissent 1 litre de Cl (à 0° et à la pression de 0m760); d'autre part Cl a la propriété de décolorer les couleurs végétales; mais cette action (oxydante ne s'exerce) décolorante ne s'exerce qu'autant qu'il n'y a pas dans la liqueur de corps à suroxyder comme SO^2 que le Cl en présence de l'eau transforme en $SO^3.HO$, comme SO^3FeO que le Cl transforme en $Fe^2O^3.3SO^3$, comme enfin AsO^3 que Cl transforme en AsO^5; c'est ord. l'AsO^3 qu'on emploie comme corps réducteur; dans ce but on pèse exactement 4.439 d'AsO^3 qui correspondent exactement à un litre de Cl, et qu'on fait dissoudre dans l'eau à l'aide d'un peu d'HCl pur (exempt surtout de gaz SO^2), de manière à avoir exactement 1 litre de liqueur, qu'on colore (exactement) légèrement avec un peu de sulfate d'indigo; un volume quelconque de cette liqueur titrée d'AsO^3 exigera à 0° et 760mm de pression un volume égal aussi en de Cl pour que l'oxydation en soit complète; une fois cette oxydation achevée, pour peu qu'on ajoute une nouvelle quantité de Cl, il reportera son action sur le sulfate d'indigo en le décolorant.

Cela posé on pèse d'autre part 3.980 du peroxyde à essayer, qu'on décompose par un excès d'HCl, d'abord à froid, en faisant arriver le Cl qui se dégage dans un lait de chaux;

on chauffe à la fin pour obtenir une décomposition complète de MnO^2 et le dégagement de la totalité du Cl; quand tout le Cl a passé dans le lait de chaux, à l'état d'hypochlorite et de chlorure, on étend cette solution de Cl à 1 litre, et on filtre. Puis on prend 10cc. de liqueur titrée d'AsO^3 dans un vase à pipter, et on fait arriver petit à petit et à l'aide d'une burette graduée un volume suffisant de solution chlorée pour amener l'oxydation complète de l'AsO^3 contenu dans ces 10cc: une fois la décoloration de l'indigo obtenue, on lit le volume de solution chlorée employé, et ce volume représente 10cc. de Chlore, on sait par suite quel est le volume de Cl que contient notre litre de solution chloro-calcaire, et on en déduit la quantité réelle de MnO^2 contenue pour % dans le peroxyde que nous avons essayé.

2°) On peut aussi doser l'O du peroxyde de manganèse, soit directement a) en soumettant un poids donné de peroxyde à la calcination, et déterminant la quantité de l'O produit, soit en pesant avant et après la calcination (pesé par différence) soit en recevant le gaz dans une éprouvette graduée et le mesurant à 0° et à 760mm: de pression; mais quand on détermine la quantité de MnO^2 réel par la quantité d'O qu'abandonne un poids donné de minérai par la calcination, on doit se rappeler que le résidu de cette calcination est non pas du MnO, mais bien un produit d'oxydation intermédiaire entre MnO et MnO^2, à savoir le composé Mn^3O^4; il faut donc d'après cela 2 équivalents de MnO^2 pour en produire 1 d'O, car $Mn^2O^4 = Mn^2O^3 + O$; ou plutôt il faut 3 équivalents de MnO^2 pour en donner 2 d'O, d'après l'équation $Mn^3O^4 = Mn^3O^6$ (ou $3MnO^2$) $- O^2$.

b) Enfin on fait déterminer la proportion de MnO^2 contenue dans un minérai par un dosage indirect de l'O y contenu; on se sert dans ce but de l'acide oxalique ou d'un mélange pouvant fournir de l'acide oxalique comme par exemple un mélange de sel d'oseille et de $SO^3.HO$; l'acide oxalique en effet, sous des influences oxydantes, se transforme en CO^2: ($C^2O^3.1HO + O = C^2O^4 + HO$), CO^2 qui se dégage; si donc on met dans un matras d'une contenance (poids) de 350 gs: environ 50 gs: de MnO^2 à essayer, 50 gs: de sel d'oseille, 175 gs: de $SO^3.HO$ étendu de 600 gs: d'eau, on verra aussitôt se manifester un dégagement de CO^2 même à froid; quand ce dégagement cesse à froid, on chauffe légèrement le ballon à une température suffisante pour déterminer une réduction complète du MnO^2 (qu'l'on a évidemment réduit en poudre fine pour en rendre l'attaque plus facile), d'ailleurs aussi peu élevée que possible pour ne pas donner lieu à un dégagement de vapeur d'eau trop sensible; quand la réaction est terminée et le matras refroidi, on reporte le tout sur la balance à l'aide de laquelle on a pesé primitivement les substances devant réagir (quand on fait l'essai sur une quantité aussi considérable de MnO^3 on pourra se servir avec une approximation suffisante d'une balance tout ordinaire et on détermine la perte que le matras éprouve; cette perte de poids représente le poids du CO^2 qui s'est dégagé; or pour 1 équivalent de MnO^2 pur il se dégage 2 équivalents de CO^2 (C^2O^4), c'est à dire que 545 gs: de MnO^2 détermineront un dégagement de 550 gs: de CO^2; on peut donc dire avec une approximation suffisante que le poids de MnO^2 réel renfermé dans notre échantillon peut être représenté à peu de chose près par le poids du gaz CO^2 qui s'est dégagé; supposons que nos 50 gs: de MnO^2 aient déterminé, en réagissant sur une quantité suffisante d'acide oxalique, 46 gs: de CO^2, on pourra dire, sans commettre une bien grave erreur, que ces 50 gs renfermaient 46 gs: de MnO^2 pur ou 92%.

Mais si l'on a à sa disposition une balance de précision, on pourra par ce procédé déterminer avec une rigoureuse exactitude la richesse d'un peroxyde commer-

cial en MnO^2 réel, en se servant d'un appareil de Freysinius, c. à d: d'un système de deux Ballons Communiquant entre eux à l'aide d'un tube recourbé 2 fois à angle droit; dans l'un de ces Ballons on introduit un excès de $SO^3.HO$ étendu d'eau, dans l'autre un mélange de 100p: de MnO^2 à essayer et de 200p: d'oxalate neutre (MnO^2 doit avoir préalablement été débarrassé de l'acide CO^2 qui pouvait se trouver à l'état de Carbonate dans sa gangue et qui pourrait dans la réaction de dosage être mis sur le compte de MnO^2 lui-même et par suite conduire à une appréciation fausse; de plus avant de peser MnO^2 on doit l'avoir soumis à une dessiccation à 100°) puis à l'aide d'un système de tube particulier, on détermine par aspiration le passage de $SO^3.HO$ du ballon A dans le Ballon B, en le faisant arriver par petites portions; le gaz CO^2 qui se dégage vient passer d'abord dans la solution Sulfurique du Ballon A avant de se dégager; de sorte que, vers la fin on peut sans inconvénient chauffer le liquide du ballon B pour déterminer le départ complet du gaz CO^2, car la vapeur d'eau que le gaz peut entraîner ou qui peut s'être formée par suite de l'élévation de température va se condenser en totalité dans la solution Sulfurique du Ballon A, en sorte que le poids du système de Ballons n'aura varié que du poids de CO^2 produit, variation que l'on détermine en pesant le tout avant.

Après la Réaction; on sait que 10gr: de CO^2 représentent exactement 9.93 de MnO^2 pur.

Acides Minéraux.

Acide Sulfurique

1°/ $(SO^3)^2.HO$ ou acide fumant, huile de vitriol de Saxe ou de Nordhausen; acide Sulfurique glacial ou fumant.

2°/ Acide anglais ou du Commerce ou des chambres de plomb ($SO^3.HO$).

a/ acide fumant. Impuretés: SO^2 _ So – $Fe^2O^3.3SO^3$ _ $CaO.SO^3$.

b/ Acide Ordinaire: Impuretés: $SO^3.PbO$ – Sulfates alcalins – Vapeurs nitreuses. AsO^3 _ AsO^5 _ Se – HCl _ quantités d'eau variables.

Essai de $SO^3.HO$.

1°/ Evaporer dans une Capsule de platine; point de résidu.

2°/ Ne doit Colorer ni en brun ni en rouge une dissolution de $Fe^2O^3.3SO^3$ employé en excès

3°/ Il doit marquer 66° Baumé et entrer en ébullition à 326°.

4° Ne donner ni As, ni AsH^3 dans l'appareil de Marsh

5° 6g.136 de $SO^3.HO$ doivent saturer 6.673 de $NaO.CO^2$ sec ou 11.921 du même sel cristallisé ou 8.663 de $KO.CO^2$ sec

On connaît deux espèces de $SO^3.HO$ dans le Commerce: 1°/ l'acide fumant, il fume à l'air parce qu'il contient 1 de SO^3 anhydre, acide anhydre qui bout à une température inférieure à la température d'ébullition de l'acide ordinaire. Cet acide est très-impur; il s'obtient par distillation à feu nu du Vitriol vert préalablement fritté à l'air; cette fritte a pour effet une transformation plus ou moins complète du sel ferreux en sel ferrique (basique), l'oxyde ferreux se suroxydant aux dépens d'une portion de l'acide Sulfurique lui-même avec dégagement de SO^2 ($2(SO^3.FeO) = SO^2 + SO^3.Fe^2O^3$). mais comme ce n'est jamais la totalité de l'oxyde ferreux qui se trouve ainsi suroxydé, il est évident que cette suroxydation s'achèvera pendant la distillation même, et que ce qui passe à la distillation sera non pas seulement du SO^3, mais aussi une proportion plus ou moins forte de SO^2; le produit ainsi obtenu

renfermera en outre ou pourra renfermer de l'AsO^3, du Se (qui se retrouve dans la boue liquide que cet acide fumant laisse ordt déposer dans les bonbonnes qui le contiennent).

2°) L'acide des chambres de plomb, produit d'oxydation de SO^2 par $NO^5.HO$ en présence de l'eau quel on concentre ensuite dans des capsules en platine et quel on distille ensuite dans des vases cornues de même métal. Il est incolore, à moins de coloration accidentelle par des matières organiques qu'il carbonise; il peut renfermer des matières étrangères fixes ou volatiles, les substances fixes sont du $PbO.SO^3$, du $KO.SO^3$, du $NaO\ SO^3$; quant aux substances volatiles, il peut renfermer des composés azotés (AzO^2, AzO^3, AzO^4, AzO^5), du SO^2, des proportions d'eau plus ou moins considérables, enfin des composés arsénicaux (AsO^3 ou AsO^5).

Cet acide renfermera d'autant plus de $SO^3.PbO$ qu'il sera moins concentré; d'ailleurs la présence de ces sels fixes est une preuve de négligence dans la distillation puisqu'ils sont le résultat de projections; pour reconnaître dans SO^3HO la présence d'un sel fixe, on en vaporise une centaine de grammes dans une capsule en platine, il devra se vaporiser sans résidu; si le résidu se colore en noir par HS, nous avons à faire à du $SO^3.PbO$. D'ailleurs si nous étendons suffisamment d'eau ou d'alcool de cet acide à essayer, nous aurons en cas de présence de $SO^3.PbO$, une pptation de ce sel sous forme de ppté blanc.

Si cet acide renferme une proportion un peu forte de SO^2, on pourra le reconnaître à son odeur d'allumettes qui brûlent; mais si ces quantités sont trop faibles, on pourra, pour en constater la présence, essayer cet acide à l'appareil de Marsh et recueillir le gaz qui se dégage dans une dissolution de plomb; s'il renferme du SO^2, celui-ci en présence de l'H naissant ($SO^3.HO+Zn$) passera à l'état de HS qui pptera une quantité proportionnelle de PbS noir, dont le poids pourra même servir au besoin à doser la quantité de SO^2. Ce gaz est de plus un corps réducteur, et fera virer au vert une dissolution de chromate ou de bichromate de potasse ou décolorera une solution de permanganate alcalin; pour la même raison il réduira l'acide iodique à l'état d'iode libre, lequel colorera l'amidon en bleu, si donc on plonge dans un $SO^3.HO$ renfermant du SO^2 un papier imprégné d'un empois d'amidon fait avec une dissolution d'iodate de potasse et puis séché il y aura d'abord décomposition de $KO.IO^5$ par $SO^3.HO$ puis réduction de $IO^5.HO$ par SO^2 et coloration bleue du papier.

Si dans un flacon bouché à l'émeri on introduit quelques cristaux de morphine qu'on y verse ensuite une 100e de grs de $SO^3.HO$ renfermant des proportions appréciables de $NO^5.HO$, on observera immédiatement une coloration jaune de la morphine.

Les autres produits d'oxydation de l'Az se reconnaissent à la coloration fleur de pêcher qui se manifeste aux angles des cristaux de $SO^3.FeO$, quand on les recouvre ces cristaux de $SO^3.HO$ suspect; on peut aussi se servir dans ce cas d'une dissolution concentrée ou saturée de sel ferreux. (Pour enlever ces composés d'azote, on fait bouillir le $SO^3.HO$ avec du $AmO\ SO^3$, formation d'az et d'eau qui se dégagent: $AzH^4O.SO^3+AzO^3=Az^2+SO^3.HO+H^3O^3$.) — Restent les composés arsénicaux; si notre acide renferme du SO^2, il ne pourra évidemment pas renfermer d'AsO^5; de même s'il renferme des produits nitreux (& par suite point de SO^2), il ne pourra pas y exister d'autre produit arsénical que AsO^5; dans l'un et l'autre cas l'appareil de Marsh nous donnera les indications les plus certaines. Quelques mots sur les moyens que nous possédons de débarrasser cet acide des produits arsénicaux: si l'état de concentration ordinaire de cet acide n'est pas indispensable pour les usages auxquels on le destine, on pourra l'étendre de 2 à 3 fois son volume d'eau (pptation pour ainsi dire totale du $PbO\ SO^3$, s'il y en a), et ou bien y faire passer jusqu'à saturation un courant d'HS, ou bien y ajouter un poids suffisant de BaS cristallisé, ce qui revient encore à produire de l'HS, car $SO^3.HO+BaS=BaO\ SO^3+HS$; si l'As existe dans notre acide à l'état d'AsO^5,

HS agira d'abord comme réducteur pour le transformer en AsO^3, AsO^3 qui dans l'un et l'autre cas sera ppté à l'état d' AsS^3 insoluble même dans ces conditions, seulement il est à remarquer que tandis que la pptation de AsO^3 à l'état d' AsS^3 est presque instantanée, la réduction d' AsO^5 (dans le cas où l'acide renferme non pas AsO^3, mais AsO^5) exige un contact prolongé, HS n'agissant que très lentement sur ce degré supérieur de l'oxydation; quoiqu'il en soit on laisse déposer (pptation de $PbO.SO^3$, $BaO.SO^3$ et AsS^3 avec dépôt de S dans le cas où As était à l'état d' AsO^5 car $AsO^5 + H^2S^2 = AsO^3 + H^2O^2 + S^2$). et on décante une solution sulfurique étendue à la vérité mais au moins pure de tout As.

Un 2d moyen plus simple en ce qu'il permet d'obtenir immédiatement un acide à son maximum de concentration est basé sur la propriété que possèdent les composés arséniés oxygénés de former en présence d'un chlorure alcalin un produit arsénié volatil ($AsCl^3$); dans ce but on met l'acide tel quel dans un ballon, on chauffe jusqu'à l'ébullition et on y ajoute par petites portions du NaCl fondu, seulement il faut avoir soin de ne pas respirer les vapeurs de chlorure d'arsenic qui se dégagent: $3SO^3HO + AsO^3 + 3NaCl = AsCl^3 \uparrow + 3(SO^3.NaO) + 3HO$

Enfin l'acide du commerce peut renfermer des proportions d'eau variables, point qu'il est également important de vérifier; nous y arriverons ou bien à l'aide de l'aréomètre, ou bien avec la balance, ou bien en partant du point d'ébullition: cette dernière indication nous permettra déjà d'apprécier à 1% près la richesse de l'acide commercial en $SO^3.HO$ réel: ainsi tandis que l'acide monohydraté bout à 326°C, un acide qui contient 10% d'eau entrera déjà en ébullition à 245°, s'il renferme 20% d'eau, il bouillira à 194°C, à 116°C s'il en renferme 60%, tout cela en supposant qu'une main peu consciencieuse n'ait pas dissous dans l'acide préalablement étendu d'eau une proportion suffisante de sels solubles pour en augmenter la densité et en retarder le point d'ébullition; mais dans ce cas nous aurions eu comme résidu de l'évaporation de nos 100 gr: d'acide suspect, non point des proportions à peine appréciables de $SO^3.PbO$ (provenant des chambres de plomb), mais un résidu nécessairement sensible à la balance et dont la nature serait facile à déterminer; — Vient ensuite l'appréciation par la densité; on devra opérer à 0° s'il on se sert de l'aréomètre, l'acide se dilatant et perdant par suite de sa densité à une température plus élevée, $SO^3.HO$ pur doit marquer 66° à l'aréomètre Baumé; s'il ne marque que 60° il ne contient plus que 84% d'acide pur, 50°B n'indiquent plus que 66%.

Mais le moyen le plus sûr consiste dans la détermination de la capacité de saturation de l'acide en question; on sait que 6g.136 de $SO^3.HO$ pur saturent 6.673 de $CO^2.NaO$ sec, 17.921 de $NaO.CO^2$, 10aq, et 8g.663 de $KO.CO^2$ sec, autrement dit que 100p: de SO^3HO saturent 108.5 de $NaO.CO^2$, — 292p de $CO^2.NaO$, 10aq et 141p: de $KO.CO^2$.

Acide Chlorhydrique.

Acide Muriatique. — Esprit de sel. — Il doit être entièrement volatil. — Étendu, il ne doit point ppter les sels barytiques, — ne point contenir HS — ni SO^2

Impuretés: $SO^3.HO$ — Cl — Fe^2Cl^3 — $NaO.SO^3$.

Une densité de 1.21 représente 42% d'HCl réel; une d: de 1.20 = 40%; une d: de 1.15 = 30%; une d: de 1.10 = 20% d'HCl vrai.

L'acide chlorhydrique ordre est de l'eau tenant en dissolution du gaz HCl; l'eau à 20°T absorbe 464f. son volume de ClH gazeux; pour des dissolutions pures de gaz HCl dans l'eau il existe une relation intéressante entre la densité de cette dissolution et sa contenance en HCl réel; aussi dans ce cas la méthode des flacons pourra suffire pour déterminer rapidement la richesse d'une solution aqueuse d'HCl en acide réel,

L'ébullition avec du NaCl peut d'ailleurs aussi servir à vérifier la présence de composés arsénicaux dans notre SO^3HO; il suffit dans ce cas de faire l'opération dans une cornue munie de son récipient; les produits condensés et dissous dans de l'eau devront, s'ils renferment de l' $AsCl^3$, donner avec HS un ppté d' AsS^3, soluble dans AmO

si toutefois l'on s'est préalablement assuré que cet acide ne renferme pas autre chose que du HCl et de l'Eau, il suffit en effet, étant donné la densité d'un pareil acide de multiplier la partie décimale de cette densité par 2.02 pour avoir la richesse de cette solution en HCl réel; ainsi supposons que cette densité soit de 1.21, nous aurons % 21 x 2.02 ou 42.42 % d'acide réel.

Mais l'acide du Commerce est loin d'être une solution aqueuse pure de gaz HCl; d'abord il n'est jamais incolore, car il est ord^t coloré par des Sels ferriques (Fe^2Cl^3) ou par du Cl ou par des matières organiques; il peut renfermer en outre des matières fixes, ou entraînées pendant la décomposition du NaCl par SO^3HO comme NaCl, SO^3NaO ou ajoutées frauduleusement, plus des matières volatiles ou gazeuses (nous avons vu qu'il peut contenir du Cl, en place du Cl il peut être rendu impur par du SO^2, enfin il peut avoir entraîné des traces plus ou moins considérables de $SO^3.HO$). D'où vient ce $Cl^?$ si l'acide $SO^3.HO$ employé pour décomposer le NaCl est peu concentré, le Na trouvera dans l'Eau de l'O pour s'oxyder, et par suite dégagement de Cl; si au contraire $SO^3.HO$ est très concentré, il y aura réduction partielle de ce dernier, et par suite dégag^t de SO^2; il est d'ailleurs évident que le Cl ne pourra pas exister dans le même HCl à côté de SO^2, car $SO^2 + H^2O^2 + Cl = HCl + SO^3.HO$.

Un acide HCl pur de matières organiques et de substances fixes, devra, après évaporation dans une Capsule de porcelaine, ne laisser ni taches, ni résidu fixe. Pour reconnaître s'il y a des Sulfates ou du $SO^3.HO$ libre, on se servira de BaCl, mais on se rappellera que BaCl est fort peu soluble dans une solution chlorhydrique pour peu qu'elle soit assez concentrée, que par conséquent on pourrait prendre pour $SO^3.BaO$ un pp^té qui n'en serait pas, on aura donc soin d'étendre d'eau au préalable le HCl à essayer, et de ne pas employer comme réactif une solution de BaCl trop concentrée. Quant au Fe^2Cl^3 on le reconnaîtra à l'aide de l'AmO qui y donnera dans ce cas un pp^té de $Fe^2O^3.H^3O^3$ sous forme de flocons rouge brunâtres.

Le gaz SO^2 se reconnaîtra comme plus haut à l'aide de l'Appareil de Marsh, le Zn décomposant HCl, dégag^t d'H naissant qui réduisant SO^2 donnera un dégagement de HS pp^tant les solutions de plomb en noir. De plus si dans un HCl contenant du SO^2, on fait arriver une faible proportion de solution de chromate ou de bichromate, on verra la teinte jaune ou rouge de ce dernier passer au vert.

Trente-Cinquième Leçon

11. Avril. 1867

Un HCl qui ne renferme pas de SO^2 peut renfermer du Cl; la présence du Cl peut s'y déceler au moyen du Sulfate d'indigo qui non altéré par HCl est décoloré par le Cl; on peut aussi faire évaporer une petite portion de HCl suspect dans une petite Capsule de platine, pour peu qu'il renferme du Cl il attaquera le platine, et le résidu de l'Évaporation repris par de l'Eau renfermera du Chlorure de platine. Enfin on peut mettre l'HCl suspect en contact prolongé avec une feuille d'or; ce métal qui n'est point attaqué par HCl, est dissous au contraire facilement par le Cl, ce qu'on reconnaît en traitant la liqueur obtenue par HS (pp^té de Au^2S^3), ou par Sn^2Cl (formation d'un pourpre de Cassius).

Pour déterminer la richesse réelle d'un acide Commercial, on en détermine la Capacité de saturation; on sait que 4.557 d'HCl gazeux saturent exactement 8.663 de $KO.CO^2$ sec, 6.613 de $NaO.CO^2$ sec et 17.921 de $NaO.CO^2.10HO$, ce qui revient à dire que 100gr. d'HCl gazeux saturent 190^g.3 de $KO.CO^2$, 146^g.10 de $NaO.CO^2$ et 393.07 de $NaO.CO^2,10HO$.

<u>Acide Nitrique</u>. Acide azotique. Eau forte. $AzO^5.HO$ ou $NO^5.HO$.

Incolore, volatil sans résidu et sans dégagement de vapeurs rutilantes; il ne doit pas attaquer l'or. – Impuretés: Vapeurs nitreuses. – HCl. – $KO.SO^3$. – $KO.NO^5$ – NaCl – Une densité de 1.513 correspond à 85.7% d'acide réel,

une densité de 1,478 = 72.9% et une densité de 1.376 = 51.9% d'acide réel.
Cet acide est un produit de décomposition des Nitrates alcalins par $SO^3.HO$ en excès; depuis ces derniers temps on utilise de préférence le nitrate de soude, d'abord parce que sous un même poids il fournit plus de $NO^5.HO$ que le nitrate de potasse, ensuite parce que le nitre cubique est à très-bon marché; ce nitrate de soude est un produit naturel qui constitue une couche excessivement abondante au Mexique, seulement il est très-impur, il renferme beaucoup de chlorure de sodium, de plus il renferme une si forte proportion de NaI qu'il y aurait de quoi fournir d'iode le monde entier; on comprend donc que ce nitrate à moins d'avoir subi une purification préliminaire ne doit fournir qu'un acide nitrique fort impur.
Cet acide doit être incolore; mais s'il est à son maximum de concentration, il se décompose partiellement sous l'influence de la lumière directe surtout en O et en NO^4 vapeur nitreuse qui y reste dissoute en le colorant en jaune, et en eau; aussi cette altération s'arrête toujours à une certaine limite, ce qui se comprend facilement, car il arrive un moment où l'acide non encore altéré se trouve suffisamment étendu par l'eau provenant de la décomposition de la partie altérée pour ne plus être impressionnable à l'action directe de la lumière. D'ailleurs cette coloration jaune, que l'acide concentré se trouve avoir prise par une exposition prolongée à la lumière, disparaît elle-même quand on étend cet acide d'une quantité d'eau suffisante: $(NO^4)^2 + HO = NO^5.HO + NO^3$. L'acide nitrique à son maximum de concentration demande donc à être conservé dans un endroit qui se trouve autant que possible à l'abri de la lumière.
L'acide commercial doit être autant que possible volatil sans résidus et sans dégagement de vapeurs rutilantes; il ne doit point attaquer l'or.
Il peut renfermer du ClH provenant de la décomposition des chlorures existant dans les nitrates par $SO^3.HO$; pour en reconnaître la présence, on étend l'acide d'eau et on y ajoute un peu d'une solution suffisamment étendue de $NO^5.AgO$ qui donnera en cas de présence de HCl, un ppté de AgCl soluble dans l'ammoniaque; d'ailleurs $NO^5.HO$ pur n'attaque point l'or; mais s'il renferme seulement des traces de HCl, il pourra dissoudre des quantités d'or appréciables; de plus un acide renfermant un peu de HCl attaquera une lame de platine, si l'on en évapore une certaine quantité sur cette lame. — Il pourra ensuite renfermer du $SO^3.HO$ ou du sulfate alcalin entraîné pendant la décomposition du nitrate; il suffit pour reconnaître ces impuretés d'étendre d'eau et de traiter par une solution également étendue de $NO^5.BaO$. — Pour reconnaître dans un $NO^5.HO$ la présence des vapeurs nitreuses, (car un acide nitrique qui renferme des produits d'oxydation incomplète de l'az n'est pas toujours par cela même coloré); on se sert de sels colorés à acides facilement réductibles, ainsi le permanganate de potasse qui se trouve immédiatement réduit avec formation de $NO^5.KO$ et de $NO^5.MnO$ incolore, pour peu que notre $NO^5.HO$ contienne des vapeurs nitreuses. Un chimiste anglais a reconnu d'autre part qu'une dissolution étendue d'IK peut servir à reconnaître dans un acide nitrique la présence de produits inférieurs d'oxydation de l'az, sous l'influence desquels il y a mise en liberté d'iode; pour faire cette réaction on fait un empois d'amidon liquide avec une dissolution d'iodure potassique au 1/200, on verse q.S. de cette solution dans l'acide à examiner, s'il renferme des vapeurs nitreuses, il y aura mise en liberté de l'iode et coloration de l'empois en bleu. Observons cependant que tous les acides très-étendus peuvent décomposer, à l'aide du contact de l'air, une dissolution de KI avec mise en liberté d'iode; en effet dans ces conditions KI donne un sel de potasse avec formation

d'acide HI qui sous l'influence de l'O de l'air ne tarde pas à se décomposer partiellement avec formation d'eau & mise en liberté d'iode ; il est donc prudent, quand on veut reconnaître dans un acide nitrique la présence de vapeurs nitreuses à l'aide d'Empois ioduré, d'opérer dans un flacon bouché & à l'abri de l'air. — Il est d'ailleurs fort difficile de trouver un acide nitrique complètement exempt de vapeurs nitreuses, car il s'en forme toujours dans la décomposition des nitrates alcalins par $SO^3.HO$, et d'abord au Commencement de la Réaction quand les premières portions de $NO^5.HO$ produites se trouvent en présence d'un grand excès de $SO^3.HO$ Concentré, et par suite sont décomposées en NO^4, O et HO ; les vapeurs nitreuses reparaissent ensuite à la fin de l'opération, parce que à ce moment on est toujours obligé de chauffer plus fortement, le $NO^5.HO$ qui se forme alors finit toujours par ne pas pouvoir exister à cette température et par se décomposer en NO^4, O et HO.

$NO^5.HO$ Colore la peau en jaune et ces taches mettent un temps fort long à disparaître ; pour s'en débarrasser rapidement, on peut se servir d'un mélange de AmS et de KO.HO avec lequel on lave avec soin la partie jaunie, après quoi on la lave également avec une solution étendue de $SO^3.HO$; la tache disparaît ensuite par frottement.

Pour reconnaître la quantité réelle de $NO^5.HO$ que contient un acide Commercial, on peut en prendre la densité (après avoir bien entendu reconnu que cet acide ne contient pas de matières fixes ; mais il faut des instruments précis et exactement Gradués, car à des différences de densité assez peu Considérables Correspondent des différences énormes dans la proportion d'acide Réel.

Aussi vaut-il mieux déterminer la Capacité de Saturation de l'acide en Question ; 677p.2 de NO^5 anhydre ou 789.5 d'acide monohydraté saturent 8.663 de $Co^2.Ko$ 6.673 de $Nao.Co^2$ et 17.921 de $Co^2.Nao,10HO$; en d'autres termes 100p: de NO^5 anhydre ou 116p.5 de $NO^5.HO$ saturent 127.92 de $Ko.Co^2$, 98.5 de $Nao.Co^2$ etc ou 246.6 de $Nao.Co^2.10aq$.

<u>L'Acide Arsénieux</u> nous est fourni par le Commerce entier et sous forme de gros Cristaux ou réduit en poudre ; sous ce dernier État, il n'est pas rare de le trouver mélangé à des substances de peu de valeur, Comme $SO^3.CaO$ ou $SO^3.BaO$; aussi doit-on le choisir en masses, si l'on veut avoir un produit pur, ce sont alors des masses Compactes, translucides, blanches extér. jaunâtres intér. Un AsO^3 pur doit être soluble dans l'eau sans Résidu (il est plus facilement soluble dans l'Eau Convenablement acidulée par HCl) ; chauffé dans un tube, il doit se sublimer sans Résidu, et dans la partie refroidie du tube on doit retrouver la totalité de l'AsO^3 Condensée sous forme de Cristaux octaédriques.

Sulfures. <u>Sulfure d'Antimoine. SbS^3</u>

Ce Composé se trouve dans la nature à l'état de Sulfure natif ; mais ce produit naturel est toujours accompagné d'une proportion plus ou moins Considérable de gangues ; aussi le purifie-t-on dans l'industrie en le faisant fondre dans de grands pots percés de trous à leur partie inférieure, trous par lesquels le produit grossièrement filtré s'écoule dans des vases en terre placés en dessous. Le produit ainsi obtenu peut encore renfermer de l'arséniosulfure de fer, des sulfures de Cuivre, de plomb, de fer, voire même de Mercure ; différents moyens pourront nous servir pour reconnaître dans un sulfure d'antimoine du Commerce (qui pour le dire en passant se présente sous forme de masses Cristallines à aspect métallique) sa principale impureté, c'est à dire le Sulfure d'Arsenic AsS^3 : Le SbS^3 pur doit se dissoudre en totalité dans HCl Concentré & bouillant ; s'il renferme du AsS^3, ce dernier étant presque insoluble dans HCl même bouillant, restera comme résidu ; (cependant il est possible que AsS^3

se trouvant dans le sulfure d'antimoine à l'état d'arséniosulfure, il soit en partie attaqué par HCl et volatilisé sous forme de $AsCl^3$; quoiqu'il en soit, la majeure partie de notre AsS^3 reste insoluble dans HCl et inattaquable par ce dernier; il nous suffira donc de faire bouillir notre Sulfure d'Antimoine avec 15 fois son poids d'HCl ordinaire; toutes les Sulfobases que peut renfermer notre SbS^3 comme impuretés seront décomposées avec dégagt de HS et formation de chlorures plus ou moins solubles mais qui resteront tous à l'état de dissolution dans les conditions dans lesquelles nous opérons (HgCl, PbCl, FeCl, CuCl); parmi les sulfacides y contenus, SbS^3 seul sera décomposé avec formation de $SbCl^3$; si donc nous continuons de faire bouillir le tout jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de HS, nous aurons une dissolution de Chlorures et comme résidus du AsS^3 (car le PbCl est lui-même complètement soluble à la faveur de l'excès de HCl); on laissera déposer la partie insoluble, puis ayant décanté la solution chlorhydrique on lave le résidu insoluble avec une eau aiguisée d'acide tartrique pour empêcher la formation d'oxychlorure d'antimoine insoluble; après lavage suffisant jusqu'à départ complet des chlorures métalliques, on dessèche le résidu et on le mélange avec 12 fois son poids d'un mélange de 3p: de CO^2NaO sec et 1p: de KCy; on chauffe ensuite ce mélange dans un tube effilé; s'il se forme dans la partie rétrécie du tube un anneau métallique, cet anneau est constitué par de l'As métallique.

On pourrait encore chauffer dans un creuset le sulfure d'antimoine suspect avec du fer et du CO^2NaO, et essayer le produit de la Réaction au Chalumeau.

Pour reconnaître dans notre SbS^3 la présence des Métaux étrangers y existant à l'état de sulfobases, on le traitera à chaud par $NO^5.HO$; cet acide n'aura pas d'action sur AsS^3, il décomposera SbS^3 avec dégagt de HS et formation d'acide métaantimonique insoluble, il formera enfin avec les sulfobases des nitrates solubles; on fera donc bouillir du SbS^3 réduit en poudre avec un excès suffisant de $NO^5.HO$, puis on évaporera le tout à siccité; en reprenant par de l'Eau le résidu de l'Evaporation, et filtrant la liqueur, on aura une liqueur renfermant $Fe^2O^3.3NO^5$, $CuO.NO^5$, $PbO.NO^5$, peut-être même $HgO.NO^5$; une addition de $SO^3.HO$ déterminera la pptation du plomb à l'état de $PbO.SO^3$; l'amo pptera ensuite de la liqueur filtrée le fer à l'état de $Fe^2O^3.3HO$ et la bleuira si elle renferme du Cuivre, (s'il on a soin d'employer un excès d'Amq).

On pourra d'ailleurs reconnaître par un autre procédé la présence du fer, du Cuivre dans un SbS^3; il suffit de calciner 1 partie de ce sulfure avec 3p: de nitre, en projetant par petites portions dans un creuset chauffé au rouge le mélange pulvérisé finement; si SbS^3 était pur, notre résidu de la calcination sera incolore; un résidu jaune ou rouge indiquerait la présence d'oxyde ferrique, &c....

Voici enfin un dernier procédé qui à la vérité est un peu long mais qui nous permet de déterminer par une seule opération toutes les différentes impuretés de notre SbS^3; on commence par dissoudre un poids donné de sulfure pulvérisé dans une quantité suffisante d'Eau régale dans laquelle il est totalement soluble; on obtient ainsi une liqueur qui pourra renfermer outre $SbCl^5$, de l'As à l'état d'AsO^5, des chlorures de plomb, de fer, de Cuivre; dans cette liqueur on fera passer un Courant suffisamment prolongé de HS de manière à la sursaturer, pptation immédiate de CuS, de PbS, réduction de Fe^2Cl^3 à l'état de FeCl avec dépôt de soufre; de plus un contact prolongé avec HS finira par amener la Réduction de $SbCl^5$ et AsO^5 à l'état de $SbCl^3$ et de AsO^3 et par suite (si l'Excès de HS est suffisant) leur pptation à l'état de SbS^3 et de AsS^3; la liqueur filtrée renfermera du FeCl dont la présence y sera facile à constater; restent sur filtre un mélange de sulfacides & de sulfobases qu'il nous reste

à séparer; or les Sulfures d'arsenic et d'antimoine sont solubles dans KS, ceux de Cuivre et de plomb y sont insolubles; nous délaierons donc le ppté de sulfures encore humides dans une dissolution Concentrée de KS; formation de sulfarsénite & desulfantimonite Soluble; on étend d'eau et on filtre; un Courant de SO^2 déterminera tout d'abord une pptation de AsS^3 et de SbS^3, ce nouveau ppté est mis à digérer et puis à bouillir avec une dissolution de bisulfite de potasse renfermant un grand excès de SO^2; AsS^3 dans ces Conditions sera oxydé et transformé en $AsO^3.KO$ soluble (avec formation d'hyposulfite de potasse), SbS^3 dans ces Conditions restera tel quel, c.à.d. insoluble); la dissolution filtrée de nouveau, reste sur filtre SbS^3; quant à la liqueur Qui passe à la filtration on la fait bouillir pour chasser l'excès de SO^2 et on ppte enfin par un Courant de HS l'As à l'Etat d' AsS^3 Complètement Soluble dans l'Ammoniaque. Quant au ppté de sulfures insolubles dans KS, il suffira de le laver à l'Eau, puis de le redissoudre dans HCl, d'en ppter le plomb par addition de SO^3HO; la liqueur filtrée donnera si elle renferme du Cuivre une Coloration bleue sous l'influence d'un excès d'AmO.

<u>Le Sulfure de Mercure</u> HgS, Cinabre. Se présente sous forme de masses radiées, Cristallisables, de Couleur rouge; il se distingue du sulfure noir, produit des laboratoires, en ce qu'il est non seulement insoluble dans $NO^5.HO$, mais encore dans $KO.HO$. Parmi les substances étrangères qu'il peut renfermer nous Citerons: le Minium (de la poudre de Cinabre Qui renferme du minium donne avec $NO^5.HO$ une Coloration brune due à la mise en liberté d'oxyde puce PbO^2); du Fe^2O^3 (dont la présence sera facile à Constater dans la solution du Cinabre dans l'Eau régale), du Sulfure rouge d'Arsenic ou réalgar (qu'on reconnaît à sa solubilité dans l'AmO), du Soufre libre, du $SO^3.BaO$ Coloré en rouge par des matières Organiques; enfin il peut renfermer du Hg métallique.

Tout d'abord, chauffé au chalumeau, le Cinabre doit se Volatiliser Complètement Ce qui exclut et le Minium et le Fe^2O^3 et le $SO^3.BaO$; l'alcool mis en Contact avec HgS ne doit pas se Colorer; l'AmO ne doit rien lui enlever; $KO.HO$ ne doit point se Colorer après avoir séjourné un temps suffisant sur du HgS pur. Quant au Hg libre que peut Contenir le Cinabre, on le reconnaît d'abord à la loupe; de plus un HgS renfermant du Hg libre ne tarderait pas à blanchir ou du moins à ternir une lame de Cuivre ou de laiton que l'on viendrait à en frotter; enfin en traitant cet HgS par $NO^5.HO$, cet acide attaque le Hg libre s'il y en a, en formant un nitrate, mais nitrate qui forme une Combinaison plus Complexe avec le HgS, combinaison blanche et insoluble dans l'Eau; si ensuite on lave pour enlever l'excès de $NO^5.HO$, et si on traite le résidu insoluble par du polysulfure de potassium, ou du Sulfhydrate Ammoniaque, on observera une production d'une Couleur noire, c.à.d. que la Combinaison blanche de HgS et de $HgO.NO^5$ prendra dans ce Cas une Couleur noire par suite de la transformation du $NO^5.HgO$ qui y est implicitement Contenu en sulfure de Mercure noir.

<u>Sulfures d'Arsenic</u> Sulfure jaune ou Orpiment. Sulfure rouge ou Réalgar. Masses Compactes diaphanes ou opaques. Volatils Sans Résidus; insolubles dans l'Eau, solubles dans les alcalis caustiques. Ces sulfures sont rarement employés; cependant on prescrit qqfois le sulfure jaune à l'intérieur & cela à des doses assez élevées; aussi fait-on bien, pour éviter des accidents qui peuvent devenir graves, de préparer soi-même ce produit; car il n'est pas rare de trouver dans le produit Commercial des proportions même très fortes d'AsO^3 (Guibourt prétend y avoir trouvé jusqu'à 90% d'AsO^3).

Sels Haloïdes

Chlorure sodique (Sel Marin ou Sel Gemme)

Trente-Sixième Leçon

Du 9. 4 67

Ce sel qui constitue un véritable aliment tout à fait indispensable à l'homme, provient tantôt de l'évaporation des eaux de la mer (sel Marin) et est alors cristallisé en cubes, tantôt nous arrive des salines sous forme de masses amorphes; les salines constituent des dépôts considérables dans l'intérieur de la terre (Dieuze, Hongrie, Allemagne), sur la formation & l'origine desquels les savants sont loin d'être d'accord. les uns les considèrent comme les résidus de l'évaporation lente de mers antidiluviennes, d'autres comme le produit de réactions chimiques, de doubles décompositions qui se seraient passées au sein de la terre à une température suffisamment élevée. Enfin on trouve dans certaines parties du globe du NaCl sous forme d'efflorescences à la surface du sol: ainsi en Afrique, dans les steppes de la Russie Asiatique on trouve des étendues considérables de terrain recouvertes de ces efflorescences, qui paraissent dues, en ce qui regarde la Sibérie, à la cause que voici: il existait autrefois entre l'Asie & l'Europe un canal, ou plutôt une véritable mer comparable à l'Océan Atlantique d'aujourd'hui, vint ensuite un soulèvement de terrain et par suite un écoulement incomplet des eaux de cette mer; or c'est à l'évaporation lente des eaux restées en arrière que seraient dues ces efflorescences de NaCl.

Le Sel Gemme est tantôt incolore, tantôt coloré en rose, il contient toujours des proportions plus ou moins fortes de fer et de manganèse.

Le sel Marin également ne peut pas être chimiquement pur, mais du moins il ne doit pas renfermer certains produits étrangers. Il doit être incolore, non altérable à l'air, soluble dans l'eau mais non déliquescent (le sel marin attire souvent avec beaucoup de facilité l'humidité atmosphérique, ce qu'il doit à la présence de chlorures très-déliquescents tels que MgCl, CaCl) s'il ne renferme pas d'eau de cristallisation, mais seulement de l'eau d'interposition, à laquelle il doit ses propriétés de décrépiter sur les charbons ardents. Du NaCl chimiquement pur ne devrait en réalité ne pptér par aucun autre réactif caractéristique des bases que par le bitrate antimoniate potass.; mais on se contente d'ordinaire de rechercher si le sel Marin ne contient ni bromures ni iodures, et pour cela on le traite à l'air par $SO^3 HO$ qui doit en dégager des vapeurs complètement incolores; le NaCl est soluble dans l'eau, mais sa solubilité n'augmente pas proportionnellement à la température: ainsi à 11° 100p: d'eau en dissolvent 36p: & 40p: à 110° comme à 100°. Le sel Marin ne doit point donner de ppté par HS, ni par AmS, point par les carbonates alcalins tant fixes que volatils (présence de sels alcalino-terreux et magnésiens, si l'on emploie CO^2 AmO pour opérer la précipitation, le ppté ne pourra pas renfermer de MgO; mais si l'on se sert d'un carbonate fixe le ppté pourra être dû tout aussi bien à de la magnésie qu'à de la chaux, de la baryte ou de la strontiane), point par l'oxalate ammonique, ni par BaCl

Pour certaines réactions chimiques par la voie sèche, la présence de l'eau d'interposition dans NaCl pourrait compromettre le succès de l'opération; on fait bien alors de soumettre au préalable le sel Marin à la fusion ignée.

Le Sel Ammoniac se trouve dans le commerce sous deux variétés. tantôt il est presque tout à fait blanc, tantôt ce sont des masses grises ou noires (provenant de la présence de matières goudronneuses), et le sel ammoniac coloré est beaucoup plus estimé que le blanc pour certaines industries, celle des étameurs par exemple; tous deux sont obtenus par sublimation. Vient ensuite le sel ammoniac cristallisé non sublimé qui retient toujours de l'eau de cristallisation ou d'interposition et qui par cela même est meilleur marché.

Ce sel doit se volatiliser sans résidu, être soluble dans l'eau & l'alcool,

1831.

ne donner deppté que par le $PtCl^2$, l'acide tartrique en excès, l'acide picrique ou Carbazotique, l'acide perchlorique, enfin le Sulfate d'alumine en solution Concentrée. (formation de $PtCl^2$. AmCl, de bitartrate ammonique, de picrate ou de perchlorate ammonique, ou enfin de alun ammoniacal). La seule impureté ou plutôt le seul sel étranger volatil qu'il puisse renfermer à la rigueur, serait le Co^2. Amo d'abord reconnaissable à son odeur (pptable par les sels de chaux ou de baryte); tous les autres sels ammoniacaux que leur prix peu élevé permettrait de mélanger au sel ammoniac ne sont pas volatils sans décomposition.

Le Chlorure Mercurique est incolore, volatil sans décomposition ni résidu, soluble dans 18 p: d'Eau, dans 2p: d'alcool et 3p. d'Ether (cette solubilité dans l'Ether est caractéristique); il jouit de la propriété de former avec les chlorures alcalins des chlorures doubles beaucoup plus solubles dans l'Eau que HgCl lui-même, aussi pour dissoudre rapidement du sublimé dans l'Eau, il suffit d'ajouter des traces de chlorure et surtout du Chlorure ammonique. Une solution de HgCl traitée par HS donne un pppté d'abord blanc sale, puis jaune orange, puis brun foncé, puis enfin noir de HgS, insoluble à froid dans NO^5. HO, soluble dans l'Eau régale et la potasse Caustique.

Les dissolutions aqueuses de HgCl s'altèrent assez rapidement sous l'influence de la lumière; il y a formation lente de Hg^2Cl qui se pptte et mise en liberté de Cl qui passe à l'Etat d'acide chlorhydrique.

Le Chlorure Mercureux doit être insoluble dans l'Eau & l'alcool; s'il cédait quelque chose à ces véhicules, ce serait un sel étranger & surtout du HgCl, qu'on reconnaîtrait en faisant passer un Courant de HS dans la liqueur filtrée avec laquelle on avait agité le Calomel. Il doit de plus être Complètement volatil; il pourrait Contenir un excès de Hg que l'on reconnaîtrait facilement à sa teinte grise, ou en l'humectant puis le frottant sur une lame de Cuivre.

Iodure de Potassium. On donne la préférence dans le Commerce à l'iodure en gros cristaux plus ou moins opalins; or ces cristaux qui ont si belle apparence et jouissent de tant de faveur ne sont jamais du KI pur, ce n'est en effet que du sein d'une solution fortement alcaline que ce sel cristallise en Cristaux volumineux. Les gros cristaux renferment donc toujours un excès Considérable de KO, HO, qui par exposition prolongée à l'air finit par devenir CO^2, KO; c'est cet excès d'alcali qui rend l'iodure du Commerce si déliquescent, de plus on prescrit souvent l'iodure à des doses assez fortes, et en administrant des doses aussi élevées d'un iodure fortement alcalin, il pourrait en résulter des inconvénients, des accidents même; on devra donc rejeter pour les usages de la pharmacie tout iodure dont les Cristaux bleuissent le papier rouge de tournesol. — D'un autre Côté Payen, chose remarquable, a démontré qu'un iodure tout en renfermant de l'alcali libre ou du CO^2. KO, peut à côté de cela renfermer un biiodure; et en effet une dissolution d'iodure quoique présentant une réaction alcaline jaunit au Contact de l'air, le CO^2 de l'air décomposant lentement le KI qui y existe avec formation de biiodure coloré; les autres acides en solution suffisamment étendue, produisent le même effet.

Quatre p: de KI sont solubles dans 3 p: d'Eau; on ajoute qqfois dans une intention frauduleuse du KCl à l'iodure, or ce KCl est moins soluble que le KI, si donc 4p: d'un iodure à essayer ne se dissolvent pas en totalité dans 3 p: d'eau, on pourra soupçonner une fraude. d'ailleurs la présence de KCl est facile à Constater: il suffit de traiter une solution de KI par du NO^5. AgO; si IK était pur, il y aura pptation d'AgI insoluble dans Amo; AgCl au Contraire est des plus solubles dans Amo; il suffit donc de traiter le pppté d'Ag par un excès d'Amo, & de

neutraliser ensuite la liqueur filtrée par $NO^5.HO$; si le ppté avait été un mélange d'iodure et de chlorure d'argent, ce dernier sera dissous à la faveur de Amo pour être reppté ensuite par $NO^5.HO$. Quant au ppté insoluble dans Amo il peut être considéré comme représentant la totalité de notre KI à l'état d'AgI, il suffira donc de le laver d'abord à l'eau ammoniacale puis à l'eau distillée, enfin de le peser, mais ce mode de dosage de l'iodure de potassium à l'état de AgI n'est pas rigoureux, AgI n'étant pas absolument insoluble dans Amo.

Avant de parler d'un autre procédé plus exact, nous dirons que l'alcalinité de l'iodure peut être due à du $CO^2.KO$ tout aussi bien qu'à de la $KO.HO$; pour reconnaître si elle est due à du carbonate, il suffit d'en traiter une dissolution par du BaCl qui donnera un ppté de $BaO.CO^2$ en cas de présence de $CO^2.KO$.

L'iodure peut encore renfermer de l'iodate de potasse (purification incomplète), mais l'iodate est beaucoup moins soluble dans l'eau que IK ; de plus IK est soluble dans l'alcool ; $IO^5.KO$ au contraire y est presque insoluble (remarquons cependant que le résidu de l'iodure insoluble dans l'alcool peut être tout aussi bien du $CO^2.KO$ que de l'iodate ; il faut donc, avant de rechercher par ce procédé la présence de l'iodate, s'être assuré que l'iodure ne renferme pas de carbonate alcalin), d'ailleurs un iodure renfermant même des traces d'iodate, traité par un acide étendu (tartrique ou HCl) donnera immédiatement une coloration jaune, car $IO^5.HO + 5HI = 6HO + 6I$ avec mise en liberté d'iode soluble dans l'excès d'acide iodhydrique ou d'iodure alcalin non décomposé.

Pour doser exactement la proportion d'un iodure commercial ou plutôt sa richesse en KI réel, et au besoin la proportion de chlorure qu'il renferme, on part de l'insolubilité dans l'eau de l'iodure cuivreux ; voici comment on procède ordt : à une dissolution d'un sel cuivreux (obtenue en mélangeant 11 de $CuO.SO^3$ et 9 de $SO^3.FeO$), on ajoute un poids exactement déterminé d'iodure à examiner, (en ayant soin d'employer un excès de sel cuivreux), le $SO^3.Cu^2O$ ppera complètement l'iode de notre iodure à l'état de Cu^2I, ppté jaune chamois, sans pper traces de Cl (Cu^2Cl étant parfaitement soluble), on recueille le ppté sur filtre, on le lave, on le pèse ; on aura la proportion d'iode contenue dans l'iodure essayé, sachant que 126p. d'iodure cuivreux correspondent à 80.92 d'iodure potassique réel. D'un autre côté la liqueur filtrée et qui renferme notre chlorure alcalin dont nous supposons la présence dans l'iodure essayé, est bouillie avec $NO^5.HO$ pour achever la peroxydation du sulfate ferreux déjà partiellement oxydé par la réaction sur le $SO^3.CuO$ ($2SO^3.Cu^2O + 2(SO^3.FeO) = 3SO^3.Fe^2O^3 + SO^3.Cu^2O$) ; un excès d'Amo déterminera la pptation complète du $Fe^2O^3.3HO$, en maintenant en dissolution l'oxyde de cuivre ; la liqueur filtrée est saturée par $NO^5.HO$ puis on traite par $AgO.NO^5$, qui devra donner en cas de chlorures un ppté de AgCl complètement soluble dans Amo.

Composés Binaires du second Ordre

Sels Potassiques. Ils sont incolores à moins que l'acide ne soit coloré ; les sels neutres sont fixes au feu à moins que l'acide ne soit destructible ; ils sont inaltérables à l'air, mais la plupart déliquescents ; les dissolutions de ces sels ne sont point pptées par HS ou par AmS, le cyanure jaune, &c..., concentrées, elles sont pptées par le $PtCl^2$, par ClO^7, par l'acide picrique, l'acide tartrique en excès ; au chalumeau ils colorent la flamme en violet.

Sels incolores. Le Carbonate de Potasse du commerce n'est jamais pur : il renferme toujours des chlorures, des sulfates, de la silice, des matières terreuses,

del'oxyde de fer, plus rarement de l'oxyde de Manganèse; enfin, en Europe surtout, on y mélange souvent frauduleusement du $CO^2.NaO$ dont la valeur est de beaucoup inférieure à celle du Sel de potasse.

On distingue dans le Commerce différentes variétés de Potasses: Potasses d'Amérique, perlasse, de Russie, de Dantzig, du Rhin, des Vosges, &c..., ces trois dernières sont peu estimées; — Cendres gravelées, obtenues par incinération des dépôts formés dans les Vins; — enfin Sel de tartre provenant de la Calcination de la Crème de tartre pure. Celle d'Amérique, la plus estimée, ne renferme jamais de $CO^2.NaO$, elle est d'ailleurs la plus riche en $CO^2.KO$ réel, et renferme même souvent de la potasse Caustique (qui par exposition à l'air peut devenir $CO^2.KO$). — Avant de déterminer la richesse d'un Carbonate de potasse Commercial en $CO^2.KO$ réel, il faut d'abord rechercher si cette potasse ne renferme pas du $CO^2.NaO$ ajouté frauduleusement: pour découvrir la présence des Sels de soude, on peut employer le chalumeau; chauffé sur un fil de platine avec une lampe à alcool et à l'aide du chalumeau, un carbonate de potasse normal, non fraudé colorera la flamme en bleu Violacé ou rougeâtre; mais il suffit qu'il y ait 3 à 4% de $CO^2.NaO$ pour que la teinte jaune propre aux sels Sodiques soit prédominante au point de masquer Complètement la teinte Violacée due aux Sels de potasse. Dans un cas de mélange de sels de potasse et de sels de soude, on pourra se servir avec avantage du procédé que voici pour reconnaître, même au chalumeau la teinte Violacée caractéristique des Sels de potasse; il suffit d'interposer entre l'œil & la flamme un Verre bleu coloré au Cobalt; cette couleur bleue a la singulière propriété d'intercepter les rayons jaunes dûs au Sel de soude et de ne laisser apercevoir que la flamme bleu violette des Sels de potasse.

Trente-Septième Leçon (11. avril. 1867)

Après avoir reconnu dans notre Carbonate de potasse, l'absence du $CO^2.NaO$ et des Sels de soude en général, reste à déterminer la richesse réelle de cette potasse en $CO^2.KO$; on peut employer deux méthodes plus ou moins rigoureuses pour arriver à ce résultat, et d'abord le Procédé alcalimétrique de Gay-Lussac qui juge de la Valeur Commerciale d'une potasse par la quantité de $SO^3.HO$ pur qui est nécessaire pour saturer exactement un poids Connu de cette potasse; ce procédé n'est que fort approximatif, et en effet il conduit à calculer Comme $CO^2.KO$ non seulement la KO.HO que peut renfermer la potasse du Commerce (ce qui n'est pas un grand inconvénient) mais encore tous les autres Sels décomposables par $SO^3.HO$ et absorbant pour leur Compte une quantité proportionnelle de cet acide, tels que les Sulfites, les hyposulfites, sulfures, phosphates & autres; il n'est donc pas impossible qu'en suivant ce procédé on arrive à un titre en $CO^2.KO$ plus fort que la réalité; cependant il donne dans la majeure partie des Cas des Renseignements suffisamment exacts. Voici d'ailleurs en quoi il Consiste: sachant que 5 gr: de $SO^3.HO$ à 1.84 de D saturent exactement 4.807 d'oxyde de potassium supposé anhydre (ou 3.183 de NaO également anhydre), on prend pour chaque opération 5 gr: de cet acide que l'on étend d'eau de manière à avoir exactement 50 cmc: (on peut pour plus d'exactitude (présenter) préparer 500 cmc: de Cette liqueur sulfurique normale, pour lesquels 500 cmc: il faudra par Conséquent 50 gr: de $SO^3.HO$), d'autre part on pèse 48.07 de potasse à essayer (ou 31.83 de soude à examiner) que l'on dissout dans un Volume Connu d'eau distillée et que l'on filtre, et pour chaque opération on mesure exactement le 1/10 de cette solution, c'est à dire un volume Correspondant à 4.807 de potasse (ou à 3.183 de soude); si c'était de l'oxyde de potassium pur, il faudrait exactement 50 divisions ou plutôt 50 cc: de notre solution Sulfurique.

pour les saturer exactement; mais comme ce n'est pas de l'oxyde anhydre il nous faudra moins que 5 gr : de $SO^3 HO$, c. à d: moins de 50cc: de solution normale; reste donc à déterminer quelle fraction de ces 50cc: il faut pour saturer exactement le carbonate contenu dans nos 4.807; pour cela nous nous servirons d'une burette contenant exactement 50cc. et graduée en 100 demi-centcubes (avec des dixièmes de divisions), et pour pouvoir déterminer le moment où la totalité de l'alcali de notre solution alcaline est exactement saturée nous ajouterons à cette dernière une q. s. d'une teinture de tournesol pour lui donner une teinte bleue appréciable, puis nous y ferons arriver petit à petit de notre solution sulfurique; il est à remarquer que le dégagement de CO^2 qui ne tardera pas à se manifester produira déjà une coloration rouge vineuse; on fera d'ailleurs bien de chauffer modérément la liqueur alcaline pour favoriser le départ de CO^2 afin de n'être pas induit en erreur par la teinte que ce CO^2 fait prendre au tournesol; d'ailleurs une fois la totalité de l'alcali contenu dans la liqueur saturé par $SO^3 HO$, une goutte de ce dernier en excès fera immédiatement virer la teinte rouge vineuse au rouge pelure d'oignon; c'est à ce moment qu'il faut cesser l'addition de $SO^3 HO$ et lire le volume employé; on fera ensuite une 2e, une 3e opération et on prendra au besoin une moyenne; supposons qu'il ait fallu 65 divisions et 5/10 de solution sulfurique pour amener la saturation complète, nous en conclurons que notre potasse contient 65,5% de Ko. anhydre (que nous pourrons supposer, sans commettre une erreur bien notable, y exister à l'état de carbonate).

On comprend d'ailleurs qu'il convient avoir une connaissance rigoureusement exacte de la teneur d'une potasse tant en alcali caustique qu'en carbonate potass: la saturation directe par $SO^3 HO$ ne pourra guère suffire, il faudra dans ce cas faire une analyse complète.

Le Procédé Perzoz est également un procédé des plus recommandables; il consiste à déterminer dans un carbonate alcalin la proportion de CO^2 qu'il contient; considérant ensuite ce CO^2 comme y existant tout entier à l'état de $CO^2 Ko$ neutre, on calcule par une simple proportion la quantité de $CO^2 Ko$ qui lui correspond; il peut arriver, il est vrai, que la potasse en question ayant subi une longue exposition à l'air, elle ait absorbé une certaine proportion de CO^2 de l'air en formant plus ou moins de bicarbonate, dans ce cas, on commettra évidemment une erreur en calculant tout le CO^2 contenu dans notre potasse comme $CO^2 Ko$ neutre; mais cette erreur dans la plupart des cas peut être parfaitement négligée, car le plus souvent les potasses du commerce ne renferment pas de bicarbonate; en tout cas le procédé Perzoz est moins sujet à des erreurs que le procédé Gay-Lussac. Voici maintenant sur quoi il est fondé: on sait que quand on fait fondre ensemble du bichromate de potasse et un carbonate quelqu'il soit (même un carbonate insoluble), le bichromate chasse en totalité l'acide CO^2 du carbonate; pour le cas particulier de dosage des carbonates alcalins la fusion avec le bichromate a sur la décomposition directe par $SO^3 HO$ le grand avantage que voici: le bichromate en fusion n'exerce aucune action sur les sulfures, les sulfites et les hyposulfites, ni sur les chlorures et autres sels haloïdes qui peuvent renfermer la potasse ou la soude du commerce; elle ne donne lieu par son action sur ces différents sels à aucun dégagement de gaz qui puisse induire en erreur; ainsi pour ne parler des sulfures, sulfites et hyposulfites $2CrO^3, Ko HO$ les transforme simplement en sulfates sans produire aucun dégagt gazeux, ce qui est très avantageux, par ex: quand on a doser la proportion

de CO^2 NaO Contenu dans une soude brute commerciale; c.à.d: une soude telle qu'elle sort des fours de Calcination, une soude non purifiée par Cristallisation des produits accessoires qu'elle renferme toujours à cet État (Sulfures, &c....).

Quand on veut doser un Carbonate alcalin par le Procédé Persoz on commence à faire fondre du Bichromate de potasse de manière à lui faire perdre l'Eau d'interposition & de Cristallisation (car Comme nous allons le voir, on pourra par ce procédé, & dans une même opération, déterminer aussi la quantité d'Eau que renferme notre Carbonate), on le coule ensuite sur une surface froide, on le réduit en morceaux et on le Conserve dans des flacons bien bouchés et à large ouverture de manière à le mettre absolument à l'abri de l'air, car il est démontré que ce sel fondu attire puissamment l'ammoniaque et les sels ammoniacaux toujours répandus en plus ou moins forte proportion dans l'atmosphère, ce qui ferait un inconvénient pour le dosage en question, en effet en le faisant fondre ce sel avec un Carbonate il se dégagerait en outre du CO^2, les produits ammoniacaux qu'il a condensés.

Cela posé on se sert d'un tube recourbé 2 fois à angle droit dont la partie moyenne & inférieure doit recevoir le bichromate et le Carbonate alcalin & subir l'action de la chaleur; l'extrémité gauche de ce tube communiquera à l'aide d'une série d'appareils condensateurs de la vapeur d'Eau et du CO^2 (tube en U à CaCl fondu, appareil à boules de Liebig à sol. de KO.HO, tube en U à ponce sulfurique) avec l'air atmosphérique; l'extrémité droite communiquera avec un autre tube en U renfermant du CaCl et un 2d appareil à boules contenant du KO.HO; ces 2 derniers appareils condensateurs dont on connaît le poids (de chacun en particulier) sont destinés à condenser l'Eau hygrométrique contenue dans notre Carbonate, l'autre le CO^2 qui y existe à l'État de Carbonate neutre. On introduit donc dans la branche moyenne de notre tube une quantité suffisante de Bichromate fondu, et au-dessus un poids connu de Carbonate, on fera bien de ne pas mélanger les deux sels, car dans ce cas la décomposition du Carbonate serait trop violente, il y aurait dégagt trop rapide de vapeur d'Eau et de CO^2, peut-être même des projections dans l'un ou l'autre des appareils condensateurs, il en résulterait une opération manquée); puis on établit la partie du tube contenant nos sels sur un fourneau de Liebig, et avant de chauffer on met en communication la partie antérieure des condensateurs avec un aspirateur afin de déterminer pendant toute la durée de la Calcination un Courant d'air sec dans l'intérieur du tube, on chauffe ensuite avec précaution, & on continue de chauffer jusqu'à ce que le dégagt de gaz ait complètement cessé; on pèse ensuite à part le tube à boules et le tube en U; l'augmentation de poids du 1er nous donnera la quantité de CO^2 que contenait notre poids connu de Carbonate celle du 2d, nous indiquera la quantité d'Eau qu'il renfermait.

Ce même Bichromate de potasse pourra nous servir à doser la quantité réelle d'acide nitrique contenu par exemple dans un salpêtre commercial ou dans un nitrate de soude naturel; l'emploi en sera même très avantageux, puisque cet agent n'exerce aucune action sur les impuretés les plus ordinaires des Salpêtres (chlorures, bromures, iodures, surtout dans le cas du Nitre cubique naturel). On commencera donc par faire fondre dans un creuset en platine, taré un poids connu de nitrate en le chauffant à une température modérée, de manière à faire partir la totalité de l'Eau y contenue; quand on est arrivé à la fusion tranquille (sans dépasser bien entendu le rouge sombre pour ne pas déterminer une décomposition partielle du Nitrate), on laisse refroidir et on pèse de nouveau pour déterminer le poids de l'Eau dégagée; on pulvérise ensuite le nitrate ainsi

fondu, on en pèse exactement dans un autre Creuset 5 gr: par exemple, on y ajoute 10 gr: de bichrômate fondu et également pulvérisé, puis on chauffe le tout sur une lampe à alcool à double Courant jusqu'à cessation de dégagt de vapeur nitreuse; à cette température le bichrômate décompose tout ce qui est nitrate en s'emparant de la base et donnant lieu à la formation d'acide nitrique libre, NO^5 qui à cette température se décompose à mesure de sa formation en NO^4 et en O; le poids de notre creuset refroidi aura diminué du poids de tout l'acide nitrique anhydre que contenait notre nitrate; on pourra donc considérer ce qui s'est dégagé pendant cette Calcination comme de l'acide nitrique anhydre représentant la totalité du nitrate contenu dans notre poids de salpêtre.

Le <u>Salpêtre</u> pur doit fuser facilement sur des charbons rouges sans produire de décrépitations; il renferme souvent des Sulfates ou des chlorures, comme NaCl ou CaCl (dans ce dernier cas le nitre est déliquescent); il ne doit donner qu'un trouble peu apparent par le $NO^5.AgO$ (car il est impossible de trouver de nitre commercial absolument pur de chlorures), point de ppté par le $NO^5.BaO$, point de ppté par le $CO^2.KO$ ou par l'acide oxalique.

Citons ici la réaction caractéristique des nitrates; quand on verse sur un nitrate une solution saturée de sulfate ferreux en excès, qu'on y fait arriver ensuite un excès de $SO^3.HO$, on verra se développer une coloration brune, fleur de pêcher sur les bords.

Le <u>Chlorate de Potasse</u> peut renfermer du nitrate ajouté frauduleusement ou encore du Chlorure de potassium provenant d'une purification incomplète; le KCl est d'abord beaucoup plus soluble que le $KO.ClO^5$ et pptable par le $NO^5.AgO$ (le $KO.ClO^5$ pur de KCl ne pptepas par les sels d'argent); pour découvrir la présence d'un nitrate (qui pourrait dire en passant fuse comme le chlorate), on procède de la façon que voici: on chauffe le chlorate suspect dans un Creuset en platine et à une source de chaleur suffisamment forte pour détruire complètement le chlorate et le dédoubler en O^6 et en KCl, résidu fixe; comme à un moment donné le chlorate se transforme en perchlorate, sel qui ne se décompose qu'à une température bien plus élevée que le chlorate, on comprend que pour arriver au résidu KCl il faille une température déjà assez élevée, et à laquelle le nitrate s'il y en a sera également complètement détruit avec résidu de KO.HO; on continue de chauffer jusqu'à cessation de dégagement de gaz; le résidu, si notre chlorate était pur de nitre, sera uniquement formé par du KCl et donnera une dissolution aqueuse à réaction neutre au papier de tournesol; il renfermera au contraire du KO.HO si notre chlorate renfermait du nitre, et la solution en sera à réaction alcaline.

D'ailleurs la présence du nitre, dans le Chlorate peut se reconnaître à l'aide de la Réaction que donnent les Nitrates avec le $SO^3.FeO$ et le $SO^3.HO$.

{Disons encore à présent à propos du Nitre, que le Flux Baumé s'obtient en mélangeant, 3p: de nitre, 1 de soufre et 1 de sciure de bois; la température que produit ce mélange en brûlant est suffisamment élevée pour déterminer la fusion de copeaux de cuivre.}

Le <u>Sulfate de Potasse</u> résidu de nombreuses préparations industrielles, est rarement pur; le plus souvent il renferme une forte proportion de bisulfate, plus des sulfates métalliques provenant des appareils dans lesquels il s'est formé, sulfates qui se sont produits tout naturellement à la faveur même de l'acide du Bisulfate; on devra donc tout d'abord rechercher dans ce sel s'il renferme ou non des Sulfates métalliques ($SO^3.ZnO$, $SO^3.FeO$, $SO^3.CuO$, voire même $SO^3.PbO$), cas auquel il donnerait des pptés soit avec HS, soit avec AmS; s'il n'en renferme pas on devra constater s'il présente ou non une réaction acide; dans le cas

de réaction acide, on devra avoir soin de saturer exactement à l'aide d'un sel de potasse approprié l'acidité due à la présence du bisulfate.

Le Bicarbonate de Potasse est en cristaux incolores, inaltérables à l'air, solubles dans 4 p: d'Eau; il ne doit pas renfermer de sesquicarbonate, ne doit pas ppter les Sels de magnésie, le bicarbonate de magnésie étant soluble (un ppté apparent serait une preuve de présence de Carbonate neutre); enfin s'il est complètement pur de Carbonate, il devra donner avec HgCl un ppté ou plutôt un trouble blanc; la formation d'un ppté jaune, jaune brunâtre ou jaune rougeâtre serait due à du Carbonate.

Sels Colorés. Chromates

L'acide chromique a un pouvoir Colorant tellement intense qu'à 10 gr: de chromate on peut ajouter 90 gr: de $SO^3 KO$ sans que la couleur en soit sensiblement changée; il faut donc s'assurer s'il n'y a pas mélange de ce sel; l'acide chromique ppte les Sels de baryte Comme $SO^3 HO$, mais le Chromate de baryte est soluble dans une liqueur acide, tandis que $BaO . SO^3$ ne l'est pas; de plus les chromates sont facilement réduits par HCl, surtout en présence d'une matière Organique, de l'alcool par exemple: $2CrO^3 KO + 3HCl = KCl + Cr^2O^3 + 3HO + 2Cl$. Le sulfate au Contraire n'est pas altéré et pourra se reconnaître ensuite facilement par BaCl.

Sels Sodiques. Ce sont des Sels incolores à moins Que l'acide ne soit coloré; ils se comportent au feu Comme les Sels de potasse; ils sont en général efflorescents & solubles dans l'Eau; au chalumeau ils Colorent la flamme en jaune; rien avec les réactifs excepté le Biméta antimoniate de potasse.

Le Bicarbonate Sodique devra présenter les mêmes Caractères Que le $C^2O^4 KO . HO$

Le Sulfate de Soude ne doit être acheté Qu'à l'État Cristallisé, et ne doit donner de ppté apparent par aucun des réactifs dont on se sert pour déceler les Bases.

Nous avons déjà dit que le Nitrate de Soude existe à l'état natif en masses énormes dans différentes parties du globe et surtout au Mexique; à poids égal il fournit plus d'acide nitrique que le nitre; mais il est rarement pur et Contient des chlorures Qui empêchent de s'en servir pour la préparation de l'acide NHO^6. Il renferme en outre beaucoup d'iodures: rien que les eaux de lavage contiennent 0.6 d'iode par litre.

Le Phosphate de Soude ($PO^5 . 2NaO . HO, 24aq$) est un produit fabriqué en grand dans certaines usines; il ne doit renfermer ni aSO^3, ni aSO^5, ni $SO^3 HO$; ces produits arsénicaux proviennent ordt de l'Emploi d'acide Sulfurique arsénifère pour le traitement du Phosphate de chaux des os, et existent dans le Phosphate de soude à l'État d'Arsénite ou d'Arséniate de soude. Et d'abord pour ce qui est de la présence des Sulfates, un phosphate Sodique pur ne doit pas ppter par les sels de baryte au sein d'une liqueur acide, il doit à peine donner un léger trouble; un ppté dans ces conditions ne pourrait guère être dû Qu'à du BaO, SO^3.

Quant à l'arsenic il peut y exister à l'État d'arsénite ou d'arséniate; pour en reconnaître la présence dans le phosphate, comme c'est ordt à l'état d'arséniate Qu'il s'y rencontre, on pourra ppter la solution de phosphate par du $NO^5 . AgO$; si le Phosphate est pur, il donnera un ppté jaune légt citron de $PO^5 . 3AgO$; au Contraire, pour peu qu'il renferme des traces d'arséniate, le ppté d'argent sera non plus d'un jaune pur, mais d'un jaune plus ou moins rougeâtre, l'$aSO^5 . 3AgO$ étant un composé brun cramoisi. Mais il vaut mieux réduire l'arséniate à l'état d'arsénite en faisant arriver dans la solution un Courant de SO^2, faire bouillir ensuite pour

chasser l'excès de SO^2, puis y faire arriver un courant d'HS après avoir légt acidulé la liqueur; on obtiendra dans ce cas, si la liqueur contient un arsénite, un ppté jaune d'AsS^3 soluble dans l'Ammoniaque en dissolution incolore, soluble également dans l'Eau à la faveur du Chlore.
Le phosphate de soude donne par un sel de magnésie, en présence d'Amel, un ppté cristallin de Phosphate ammoniaco-magnésien.
Le Borate de Soude peut contenir comme impuretés du Sel gemme & de l'alun; traité par $SO^3.HO$, il ne doit pas dégager de fumées blanches; traité par $NO^5.AgO$ en solution acide, il ne doit pas donner de ppté; s'il renferme de l'alun il donnera un ppté d'hydrate d'alumine par les Carbonates alcalins fixes & volatils et par AmS. On connaît 2 variétés de Borax, le Borax octaédrique à 5 HO et le Borax rhomboédrique à 10 HO; pour les analyses au chalumeau on devra se servir de préférence de celui qui renferme le moins d'Eau; car le Borax à 10 HO se boursoufle d'une manière extraordinaire au point de faire qqfois manquer l'Opération.
Une dissolution de Borax additionnée de $SO^3.HO$ et d'alcool, donnera par inflammation de l'Alcool une flamme colorée en vert surtout vers la fin de la Combustion.

Trente-huitième Leçon.
16. Avril 1867

Sels de Baryte. Le sulfate et le Carbonate de baryte se rencontrent dans la nature at État natif; le premier se nomme Spath pesant, le second withérite. Le sulfate est souvent mélangé de fragments de quartz. Pour s'assurer de sa pureté on en pulvérise finement 5 gs qu'on mélange avec du charbon et de la Colophane en poudres fines; puis on calcine dans un creuset à l'abri de l'air; on reprend le résidu par l'Eau et on filtre: la liqueur qui est une solution de BaS doit être jaunâtre & pptée par $SO^3.HO$, donner de nouveau 5 gs de produit.
Le Carbonate de baryte est rarement pur; il renferme des proportions variables de quartz, de silice, &c...
Le Chlorure de Baryum doit être entièrement soluble dans l'Eau, et traité par SO^3HO donner une quantité correspondante de sulfate; il en est de même pour le nitrate.
Sels de Chaux — Le Carbonate de chaux est employé sous forme d'Écailles d'huître, de Corne de cerf calcinée (dans ce cas il renferme une notable proportion de $PO^5(CaO)^3$, de craie molle & de noir animal.
La Craie molle, qui paraît avoir pour origine la destruction de coraux par les Crabes, est loin d'être du Carbonate de chaux pur.
Le Noir animal résulte de la Calcination des os en Vases clos; il renferme une forte proportion de $PO^5.3CaO$, peu de $CO^2.CaO$, du Charbon, des traces de sulfure provenant de la réduction par le Charbon des faibles traces de $SO^3.CaO$ contenus dans les Eaux; enfin il renferme qqfois une faible proportion de sels alcalins. Ce produit ne renferme à la vérité qu'une faible proportion de charbon (environ 3% en moyenne), mais ce charbon est dans un grand état de division; il présente de plus une surface absorbante considérable, enfin il est très poreux, ce qui rend le noir animal très propre à décolorer les liqueurs végétales; d'autre part il peut également servir à désinfecter, à dépouiller de leur odeur certains liquides ayant pris une odeur plus ou moins agréable; enfin le noir animal possède à un haut degré la propriété de condenser, de retenir avec force certains composés salins tant inorganiques qu'organiques contenus at État de dissolution dans une liqueur; en particulier les sels de plomb sont dans ce cas: ainsi quand on fait macérer un temps suffisamment long une dissolution de plomb avec du noir animal frais, qu'on la filtre ensuite, le liquide filtré ne donnera plus traces de ppté avec HS; il en est de même des Alcaloïdes végétaux, au point que M. Poutel a proposé un procédé d'extraction des alcaloïdes

basé sur la propriété absorbante du noir animal; seulement quand on veut mettre ce procédé en pratique, il est indispensable d'éliminer d'abord les principes muqueux et mucilagineux, ce à quoi on arrive facilement à l'aide de l'acétate triplombique; on pourra par exemple par ce procédé extraire la scillitine d'une infusion ou d'un déplacé de scille, en faisant macérer la liqueur débarrassée de produits mucilagineux avec une quantité suffisante de noir frais; on jette ensuite sur filtre, on lave légt à l'eau distillée froide, on dessèche le charbon, enfin on le reprend par de l'alcool bouillant, on obtient ainsi presque du premier coup des produits complètement blancs.

Avant d'employer le noir animal en pharmacie comme décolorant ou désinfectant, on devra lui faire subir un traitement par l'HCl; on prend dans ce but par kilo de noir 230 à 250 gr: d'acide HCl concentré (dégagement de CO^2 quelquefois même de SH, dissolution partielle du $PO^5(CaO)^3$), on mélange intimement et on laisse en contact pendant plusieurs heures; on le lave ensuite à grande eau jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentent plus aucune réaction acide. Le noir animal qui a servi une ou plusieurs fois, a perdu son pouvoir décolorant, il est facile de lui enlever la totalité de la matière colorante qu'il a retenue dans ses pores, et par suite de le revivifier, c'est à d: de le rendre apte à servir de nouveau comme agent décolorant; il suffit de le faire macérer avec de l'eau chaude tenant en dissolution 2 à 3% de KO.HO; on le lave ensuite à grande eau et on fait sécher.

En calcinant un mélange de sucre et de craie ou d'amidon et de craie on obtient également un bon charbon décolorant. Le produit de la calcination du sang préalablement desséché est un charbon dense, compact et luisant, par suite dépourvu de propriétés décolorantes; mais on peut arriver à l'aide du sang à un charbon des plus avantageux, il suffit de mélanger le sang encore liquide de 25% de CO^2KO, d'évaporer le tout à siccité, puis de calciner; seulement le produit de cette calcination contient plus ou moins de KCy, et des traces d'oxyde de fer provenant du sang; aussi devra-t-on le laver d'abord à l'eau pour lui entraîner le cyanure formé, puis à l'eau acidulée par HCl pour enlever l'oxyde de fer (si on le lavait immédiatement à l'eau acidulée, on obtiendrait évidemment une quantité de bleu de Prusse proportionnelle à la quantité d'oxyde de fer y contenue).

Le Chlorure de Chaux du commerce est un mélange en proportions variables de ClO.CaO, de CaCl, et de chaux hydratée en excès (cet excès de $CaHO^2$ est indispensable pour la conservation du chlorure de chaux); ce produit n'a de valeur que par le ClO.CaO qu'il contient; mais il arrive souvent que sous l'influence directe des rayons solaires une partie de l'acide hypochloreux devienne acide chloreux ($ClO^3.CaO$) ce qui est inconvénient quand il s'agit de doser cet hypochlorite par le procédé de Gay-Lussac, c'à d. à l'aide d'une solution titrée d'AsO^3 dans de l'eau aiguisée par HCl; un chlorure contenant du $ClO^3.CaO$ ne peut pas être dosé par ce procédé; et en effet quand on se sert de ce procédé, on met à profit la décoloration d'une solution d'indigo par le Cl en se basant sur ce fait bien démontré: que le Cl résultant de l'action de l'HCl de la solution titrée sur le chlorure de chaux n'agit comme décolorant sur l'indigo, qu'autant que tout l'AsO^3 aura été transformé en AsO^5; or si notre chlorure contient tant soit peu de chlorite, il y aura dès le commencement de la réaction mise en liberté de ClO^3 décolorant aussi énergique que le Cl lui-même et par suite décoloration immédiate de l'indigo, on ne pourra donc plus reconnaître par ce procédé le moment où tout l'AsO^3 est transformé en AsO^5.

Pour doser la quantité de Cl que fournit un poids donné de chlorure de

chaux du Commerce; on se sert alors d'une solution titrée de Sulfate ferreux légèrement acide, sachant qu'un poids donné de Cl transforme en Sel ferrique un poids connu de Sulfate ferreux Cristallisé; on reconnait le moment où tout le Sel ferreux est peroxydé, en mettant en contact sur une soucoupe en porcelaine par ex: une goutte de la solution à peroxyder avec une goutte de sol: de Cyanure rouge pure de Cyanure jaune, du moment où la liqueur ne renfermera plus du sel ferreux le Contact des deux gouttes donnera une simple Coloration brune mais non plus un pp^té de Bleu de Turnbull. Pour préparer du $SO^3.FeO$ pur, on dissout du fer dans $SO^3.HO$ étendu, et après filtration on pp^te la solution par l'alcool; on pèse ensuite d'un côté 39 gr. de $SO^3.FeO.7HO$ (quantité Correspondant à 5 gr: de Cl libre) que l'on dissout de manière à avoir exactement un litre de solution; de l'autre on dissout 50 gr: du chlorure à Essayer également dans un litre d'Eau et on filtre; on prend ensuite dans un verre à pp^té 100 cc: de liqueur titrée, et à l'aide d'une burette graduée on y fait arriver petit à petit de la solution de chlorure jusqu'à peroxydation complète du sel ferreux; ce moment arrivé, on lit le volume de solution de chlorure qui a été nécessaire, ce volume se trouvera renfermer 0.50 de Cl, et nous aurons pour la richesse % en Cl de notre chlorure $x = \frac{0.50 \times 100}{n}$ gr: , n représentant le volume de solution employé; si donc 100 cc: de notre solution renferment un poids de Cl $= \frac{0.50 \times 100}{n}$ comme 100 cc: correspondent à 5 gr: de chlorure, nous aurons pour la quantité de Cl correspondant à 100 gr: de notre chlorure une quantité 20 fois plus forte ou $\frac{1000}{n}$

Sels de Magnésie. Commençons par le Sulfate; ce sel est fréquemment fraudé dans le Commerce avec du Sulfate de soude; on sait en effet que quand on agite au moment de leur Cristallisation une solution saturée de $SO^3.NaO$, on détermine la formation de petites aiguilles qui ressemblent à s'y méprendre aux Cristaux de $SO^3.MgO$; on a déjà trouvé des Sulfates de Magnésie renfermant 30 & même 40 % de $SO^3.NaO$. La présence de ce sel se reconnait d'abord à la propriété qu'il communique au $SO^3.MgO$ de devenir efflorescent dans un air sec; $SO^3.MgO$ pur ne s'effleurit pas à l'air. De plus $SO^3.MgO$ est soluble dans son poids d'Eau froide le $SO^3.NaO$ est moins soluble; enfin le $SO^3.MgO$ pur est soluble en totalité dans de l'Eau alcoolisée (propriété qu'il partage avec les Sulfates métalliques au maximum d'oxydation, et avec le $SO^3.LiO$); une solution aqueuse Concentrée de $SO^3.MgO$ pur devra donc ne pas donner de pp^té par addition d'alcool; dans ce cas la formation d'un pp^té pourrait être due à du $SO^3.NaO$, peut être même à du $SO^3.CaO$. - Voici d'ailleurs un procédé qui nous permettra de reconnaître sûrement la présence du $SO^3.NaO$ dans du $SO^3.MgO$: on prend un poids connu de sel à Essayer qu'on dissout dans 5 à 6 fois son poids d'Eau, et on traite ensuite la solution par de l'Eau de baryte en excès; le $SO^3.MgO$ est pp^té en totalité, formation de $BaO.SO^3$ et de $MgO.HO$ également insolubles; le SO^3NaO au contraire s'il en renferme, donnera dans ces Conditions du $SO^3.BaO$ et de la $NaO.HO$; dans ce cas la liqueur filtrée contiendra donc, outre l'excès de $BaO.HO$, la soude Caustique devenue libre; si nous saturons exactement cette liqueur filtrée par $SO^3.HO$, de manière à pp^ter l'excès de $BaO.HO$, la liqueur filtrée de rechef ne devra plus rien renfermer de fixe, si le $MgO.SO^3$ était pur, elle renfermera au Contraire (s'il contenait du $SO^3.NaO$) du $SO^3.NaO$ regénéré, (si l'on a ajouté du $SO^3.HO$ jusqu'à saturation exacte de la liqueur); il suffira donc d'Evaporer la liqueur filtrée dans une Capsule tarée, le résidu desséché pourra être

pesé comme $SO^3.NaO$; d'ailleurs déjà pendant la saturation par $SO^3.HO$ de la première liqueur filtrée, on pourra reconnaître si notre $SO^3.MgO$ contenait ou non du $SO^3.NaO$, en effet si l'on cesse exactement l'addition de $SO^3.HO$ au moment où toute la baryte est pptée à l'état de sulfate de baryte, on constatera ou bien la neutralité du liquide surnageant le ppté ou bien son alcalinité ; dans le 1er cas pureté du $SO^3.MgO$, dans le second cas la réaction alcaline ne pourra être due qu'à la $NaO.HO$ provenant du $NaO.SO^3$.

La Magnésie Blanche, obtenue en pptant un sel de Magnésie par un carbonate alcalin à l'ébullition, est une combinaison de carbonate et d'hydrate magnésiques et a pour formule $\{3(MgO.CO^2+MgO.HO, 3aq.\}$. ce produit est rarement pur dans le commerce ; il doit être complètement soluble dans $SO^3.HO$ étendu et en général dans tous les acides étendus.

Le Sulfate ferreux ou Vitriol vert ($FeO.SO^3$ 7aq) est or. un produit accessoire de la préparation de l'alun, dans ce cas il n'est donc pas étonnant qu'il renferme du sulfate d'alumine en plus ou moins forte proportion ; on l'obtient aussi en dissolvant de la limaille de fer dans $SO^3.HO$ étendu, comme la limaille de fer est rarement pure qu'elle contient or. du Cu, du Zn &c.., le sulfate en obtenu renfermera nécessairement ces différentes impuretés. — Le sel tel que le fournit le commerce est or. recouvert d'une matière organique sucrée dont la présence a pour but d'en empêcher la suroxydation à l'air. — La dissolution de $SO^3.FeO$ acidulée par HCl, ne doit donner aucun ppté ni trouble laiteux par $SO^3.HO$ ce qui indiquerait la présence de $(SO^3)^3.Fe^2O^3$ réduit par HS ; des traces de cuivre se découvrent au moyen d'une lame de fer bien décapée. Les sels de fer au minimum ne sont pas pptés par une décoction de noix de Galle ; si les contiennent une quantité un peu notable de sel ferrique, il se forme un ppté noir bleuâtre. Pour reconnaître des traces de Manganèse, on suroxyde le sel ferreux par $NO^5.HO$, on y ajoute un peu de AmCl, puis de l'AmO en excès et on filtre ; dans la liqueur filtrée on dirige un courant de HS et on obtiendra un ppté couleur de chair s'il y avait du Mn dans le sel de fer. — Pour découvrir l'alumine, on met à profit la propriété du fer au maximum et de l'alumine d'être soustraits à l'action des alcalis par les acides organiques fixes ; mais dans ces solutions les sels ferriques sont pptés par AmS, les sels d'alumine ne le sont pas. Voici comment on opère : On commence à suroxyder le sel à examiner par $NO^5.HO$; puis on y ajoute de l'acide tartrique & de l'AmO en grand excès et on y fait arriver un courant de HS ; on filtre, on évapore avec et on calcine le résidu ; ensuite on reprend par HCl qui redissout l'alumine reconnaissable alors à ses caractères. — On pourrait aussi traiter la solution préalablement suroxydée par de la $KO.HO$ en excès ; dans ces conditions l'alumine d'abord pptée $(Al^2O^3.3HO)$ se redissout à l'état d'$Al^2O^3.KO$, l'oxyde ferrique au contraire reste insoluble à l'état de $Fe^2O^3.3HO$; la liqueur filtrée additionnée de AmCl et d'AmO donnera un ppté d'$Al^2O^3.3HO$. (Notons en passant que l'alumine pour n'être pas aussi soluble dans AmO en excès que dans $KO.HO$, n'y est tout de même pas totalement insoluble ; aussi en cas d'analyse rigoureuse ne devra-t-on pas ppter les sels d'alumine à l'aide de l'ammoniaque en excès, sous peine de perdre une proportion plus ou moins notable d'alumine restant en dissolution dans AmO).

Trente-neuvième Leçon. 30. 4. 67 commencé

Parmi les sels de zinc nous avons à nous occuper de la Pierre Calaminaire & du Sulfate de zinc. — La pierre calaminaire ou carbonate de zinc natif devrait n'être à la rigueur que du $CO^2.ZnO$ accompagné de proportions variables de gangue (argile ferrugineuse renfermant souvent en même temps du Cadmium) ; mais ce produit commercial est souvent tellement sophistiqué que le $CO^2.ZnO$ n'y existe qu'à peine à l'état de traces, c'est alors une terre ocracée renfermant des proportions

souvent fort considérables de Fe^3O^3. Quant au $SO^3 ZnO$ du commerce il est fort souvent un produit secondaire de préparations faites en grand dans l'industrie; on comprend dès lors que la préparation de ce sel ne soit pas toujours précisément soignée, et qu'il renferme des impuretés en proportion variable; ainsi ce sel peut être acide, il peut renfermer du $SO^3 FeO$ et même du $SO^3 CuO$.

Et d'abord un sel neutre de zinc pur doit donner avec HS un ppté blanc de ZnS; s'il renfermait un excès d'acide, HS n'y donnerait pas de ppté, ZnS étant soluble dans l'excès d'acide; il faudrait alors préalablement saturer l'excès d'acide par un alcali ou employer immédt le AmS. Dans une dissolution neutre de sel de zinc renfermant un sel ferreux, HS donnerait encore un ppté blanc et ne pourrait donc pas servir à déceler le fer; il faudrait employer AmS; un sel de zinc neutre qui avec AmS donnerait encore un ppté blanc pourra être considéré comme exempt de fer, puisque s'il renfermait un sel de fer, le ppté serait noir ou du moins gris plus ou moins foncé par AmS. Enfin il est évident que si le sel neutre donne un ppté blanc avec HS, ce sera une preuve de l'absence complète de sels de cuivre.

Ajoutons pour la pierre calaminaire qu'elle doit se dissoudre sans résidu dans HCl, et que, après avoir ppté de cette dissolution la totalité de l'oxyde ferrique à l'aide de l'AmO en excès, la liqueur filtrée (renfermant le zinc à l'état de ZnO.AmO) doit donner un ppté blanc abondant par HS.

Les Sels de Plomb employés en pharmacie sont l'acétate neutre de plomb ou sucre de Saturne, le carbonate de plomb ou céruse, ou blanc d'argent, blanc de Hollande, de Meudon, de Paris &c.... — Le sucre de Saturne est rarement sophistiqué, mais comme on l'obtient par attaque directe de la litharge par l'acide acétique liquide ou en faisant passer un courant de vapeurs acétiques sur PbO, il peut renfermer des impuretés provenant de la litharge, pour peu qu'elles soient solubles dans l'acide acétique; il pourra donc renfermer de l'acétate ferrique, de l'acétate de cuivre, &c.... Quant au $CO^2 PbO$ il est sujet à de véritables falsifications: on y mélange en effet toute sorte de produits minéraux pouvant en augmenter le poids sans trop augmenter le volume, ainsi des os calcinés, des sulfates de baryte, de chaux, de plomb, du $PO^5(CaO)^3$. — Disons d'abord que les sels de plomb sont toujours très-pesants, qu'ils ont de plus un aspect gras, ainsi que leurs solutions aqueuses (pour les sels solubles). Ils sont pptables de leur dissolution par $SO^3 HO$ ou les sulfates en solution concentrée ou étendue; ils sont pptés par KO.HO, mais le ppté de PbO.HO est soluble dans un excès de pptant (le ppté obtenu dans les premiers instants de cette réaction est parfois un sel basique de plomb plus ou moins bien défini); l'AmO en excès ne redissout pas le ppté formé dans une solution de sel de plomb; enfin ils donnent avec les chromates alcalins un ppté jaune de $CrO^3 PbO$ soluble dans le KO.HO. Le $SO^3 PbO$ se distingue des autres sulfates insolubles par sa solubilité dans le tartrate ammonique ammoniacal; cette dissolution est pptable par HS avec formation de SPb noir, et production d'une pellicule métallique surnageant le liquide et caractéristique pour les sels de plomb.

De plus $SO^3 PbO$ est soluble dans une solution concentrée de KO.HO

Le Sucre de Saturne, outre les impuretés provenant des matières premières qui ont servi à sa préparation, peut de plus avoir subi une altération spéciale qui peut compromettre certaines réactions chimiques (dans une analyse par exemple); en effet par son exposition à l'air il peut avoir perdu de l'eau de cristallisation et par après de l'acide acétique, dans ce cas il s'est donc formé une proportion variable de sel basique, et si l'on fait recristalliser un acétate ayant éprouvé ce genre d'altération, on obtiendra des cristaux d'une forme toute différente, de larges feuillets; une solution d'acétate de plomb renfermant des sels basiques pptera abondamment par les solutions de gomme arabique, donnera également un ppté abondant par le gaz CO^2; avec ces deux réactifs, une solution de sel neutre ne donnerait pas traces de ppté.

Pour reconnaître dans les usines d'une manière rapide si l'acétate de plomb est pur

desel ferrique (dont laprésence serait un inconvénient dans certaines deses applications) onpèse 10gr: dusel à essayer quel'ondissout dans unequantité suffisante d'eau distillée (40 à 50gr:), ony ajoute 4gr: de SO^3 amo en dissolution Concentrée; leppté de $SO^3.PbO$ devra être Complètement bland; si leppté présente uneteinte chamois (pourquoi?) cesera une preuve delaprésence desels ferriques. Onpeut avantageusement remplacer les 4gr: de SO^3 amo par 3gr: de $SO^3.HO$; decette façon grâce au dégagt d'acide acétique leppté de $SO^3.PbO$ prendplus de Cohésion etonpourra plus rapidement juger dela teinte. — Mais il est bienplus sûr detraiter leselsuspectpar HCl etl'alcool; latotalité duplomb serapptée à l'Etat de PbCl insoluble dansces Conditions; les Sels Etrangers (defer oude Cuivre) resteronten dissolution etpasseront à lafiltration.

La Céruse doit être entièrement soluble dans les acides acétique etnitrique, cequi exclutles $SO^3.PbO$ – $SO^3.CaO$ – $SO^3.BaO$ insolubles danses acides; il est vrai quele $PO^5(CaO)^3$ soit ajouté directement, soitprovenantdes Os calcinés sera égalementsoluble dans ces Conditions; mais si nous supposons une Céruse uniquement falsifiée parmélange avec du $PO^5(CaO)^3$, entraitantpar $NO^5.HO$ parex: nous aurons unedissolution Complète renfermantdu $NO^5.PbO$, du $NO^5.CaO$ etdu $PO^5.CaO,2HO$, de cette solution un Courant d'HS pptera latotalité duplomb àl'Etat de PbS, et laliqueur filtrée, nous pourrons facilement enppter l'acide Phosphorique àl'Etatde $PO^5.2MgO.$ Amo. Sila Céruse est incomplètementsoluble, nous aurons Comme résidu insoluble unmélange deSulfates; cerésidu préalablementlavé puis traité parleKO.HO, il entrera en dissolution le $SO^3.PbO$ s'il yena, les sulfates de chaux etdebaryte étant insolubles dans KO.HO; lasolution alcaline décantée donnera s'elle renferme duplomb, unppté dePbS avec HS; lapartie insoluble dansKO.HO après lavage etdessiccation sera ensuite réduite parle Charbon àl'Etat desulfures; on reprendparl'Eau etlasolution qui renfermera du SCa oudu BaS oules 2à lafois, nous en traiterons unepartie parune Solution Saturée de $SO^3.CaO$ qui nous donnera unppté de $SO^3.BaO$, si elle renfermait du BaS, l'autrepartie si elle renferme du CaS nous donnera un ppté de $\overline{O}.CaO$ si nousla traitons parunesolution saturée d'oxalate debaryte. D'ailleurs lapartie insoluble dans $NO^5.HO$ (après lavage préalable) nouspourrons latraiter immédiatement parHS qui nous donnera desuite une Coloration noire de PbS, si elle renferme du $PbO.SO^3$.

Les Sels de Cuivre quenous avons à examiner sont le Sulfate de Cuivre, Vitriol Vert, Vitriol de Chypre oudeSaltzbourg, l'acétate neutre ou Verdet etl'acétate basique ou Vert degris. Les Sels de Cuivre formés pardes oxacides sonttous bleus; ceux formés pardes hydracides sontverts; quand onverse del'HCl dans unesolution bleue desel de Cuivre à oxacide, on détermine immédiatement une coloration verttendre due à laformation de CuCl. — Certains de ces sels à oxacides deviennent incolores par dessiccation Complète, ainsile $SO^3.CuO$ au-delà de 100° devient toutàfait bland enperdanttoute sonean de Cristallisation; dans cet état il peut servir Comme encre desympathie. — Les Solutions desels de cuivre donnentavecl'Amo unppté de CuO.HO soluble dans un excès depptant avec Coloration d'unbeau bleu (bleu céleste); unelame deferbien décapée s'yrecouvre d'un enduit rouge de Cu métallique; cette dernière réaction esttrès sensible, etpermet même dereconnaître laprésence du Cu dans certains végétaux qui enrenferment destraces naturelles; ilsuffit pourcela d'aciduler légt par $\bar{A}$ le liquide résultant del'Epuisementdela plante ouportie deplante etd'ysuspendre une aiguille qui aubout de 8 jours serera recouverte d'une couche de Cuivre bien appréciable pourpeuquela liqueur enait renfermé destraces, comme cerait le cas pour uneinfusion de Café, de Quina, defarines, &c...; enfin le cyanure jaune y donnera suivante l'Etatde Concentration dela dissolution unppté rouge-brun ou une Coloration rouge vineuse plus oumoins foncée.

Le Sulfate de Cuivre leplus pur estsans Contredit celui quel'onfabrique enFrance en

 décomposant à l'Ebullition le $SO^3.ag$ par des lames de Cuivre fin dans le but de réduire le sel d'argent à l'Etat métallique. Quant au vitriol de Saltzbourg si estimé pour Certaines industries, il est loin d'être du $SO^3.Cuo$ pur, il renferme en effet toujours des proportions plus ou moins Considérables de $SO^3.Feo$ et de $SO^3.Zno$. Pour s'assurer de la pureté de ce sel on le dissout dans l'Eau et on le traite par amo en excès qui doit donner une solution parfaitement limpide, ce qui sera une preuve d'absence de sel de fer; quant au zinc, Comme Zno est tout aussi soluble que Cuo dans Amo, il faudra pour reconnaître la présence du zinc acidifier par HCl la solution de $SO^3.Cuo$ et pp^ter le Cuivre par HS, dans ces Conditions la sulfuration du zinc n'a pas lieu, et la liqueur filtrée saturée par de l'amo nous donnerait avec HS en excès retenu par la liqueur un pp^té blanc de ZnS.

Le Verdet s'obtient tantôt par dissolution directe de Cuo dans $C^4H^4O^4$, tantôt par décomposition du $SO^3.Cuo$ par l'$\bar{A}.Pbo$, et cristallisation de la liqueur filtrée; dans les Conditions ord^res de température Ce sel Cristallise avec 1 HO de cristallisation; mais au-dessous de 10°, entre 0° & 8° il prend 5 aq ce qui est un profit évident pour le vendeur; il faudra donc d'abord vérifier la quantité d'eau qu'il renferme; à cet effet on en dessèche avec soin un poids Connu dans une Capsule au bain-marie, après dessiccation Complète on Calcine fortement jusqu'à départ Complet de l'acide acétique, et 100 p: de Verdet $C^4H^3O^3\,Cu\,O^2 + aq$ doivent laisser 39 parties de résidu fixe (Cuo). Pp^ré à l'aide du $SO^3.Cuo$ il peut renfermer un excès de Sulfate entraîné dans la Cristallisation, ce dont il est facile de se Convaincre au moyen du (Cal) BaCl; enfin pp^ré de cette façon il peut encore renfermer un excès d'acétate de plomb, cas auquel il donnera un pp^té avec $SO^3.HO$.

Le Vert de gris s'obtient en mettant des lames de Cuivre en Contact avec du marc de raisin; après un Contact de plusieurs mois la totalité du cuivre est oxydée et transformée en sous-acétate. Ce sel étant lui-même assez peu soluble dans l'Eau, on ne se fait pas faute de le frauder par le mélange avec des Substances étrangères. Le vert de gris doit se dissoudre sans résidu dans les acides acétique & nitrique et cette solution traitée par HS et filtrée ne doit plus rien renfermer de fixe; on le fraude qq fois avec du $CO^2.Cuo$, (dans ce cas on aurait observé pendant la dissolution un dégag^t de CO^2) plus souvent avec du $SO^3.Cuo$ que l'on reconnaît facilement dans la solution acide au moyen de BaCl.

Alun de Potasse. L'alun à la vérité n'est pas beaucoup employé en (industrie) pharmacie, mais il est très-usité dans Certaines industries (teinturerie & impression sur tissus), il n'est donc pas inutile de savoir en reconnaître la Pureté ou rechercher les impuretés. On Connaît dans le Commerce l'alun ord^re ou pyramidal, l'alun cubique, l'alun de Rome et l'alun de Roche; le 2^d et le 3e renferment une plus forte proportion d'alumine; l'alun de roche renferme toujours du fer, ce qui est souvent un grand inconvénient dans les applications de l'alun à la teinture et la pp^ration de Certaines laques. D'ailleurs l'alun ord^re, que l'on prépare fort souvent en partant des schistes alumineux et pyriteux (pp^ration dans laquelle le produit pp^al alun Cotoie pendant toute la série des opérations un produit secondaire $SO^3.Feo$), peut fort bien n'être pas lui-même Complètement exempt de sels de fer; il importe donc, pour un alun destiné aux applications tinctoriales, de vérifier d'abord s'il est ou non exempt de fer; on emploie ord^t en industrie la noix de Galle ou mieux une solution de tannin; mais ce procédé n'est pas très-exact, l'alun ayant toujours une réaction acide; voici un moyen bien plus sûr: on sait que l'alumine tout aussi bien que l'oxyde ferrique ont une grande tendance à former avec l'acide tartrique en présence de l'Amo des tartrates doubles solubles, combinaisons desquelles ils ne sont pas pp^tables par un excès d'Amo; d'autre part on sait que l'amS pp^te parfaitement une solution de sel ferrique à l'Etat de FeS

$$3\,SO^3.Fe^2O^3 + 3\,amS = 3(SO^3.amo) + Fe^2S^2 + S$$

tandis que si on traite de même par du sulfure ammonique une dissolution de sel d'alumine, Comme dans ces Conditions, Al

n'est pas sulfurable, nous aurons simplement mise en liberté d'HS et pptation d'alumine à l'état d'hydrate : $Al^2O^3.3SO^3 + 3amS + 3HO = 3HS + Al^2O^3.3HO + 3(SO^3.amo)$
on comprend donc que si nous avons préalablement additionné notre solution de sel ferrique ou de sel d'alumine d'acide tartrique et d'un excès d'Amo avant de les traiter par AmS nous aurons toujours dans le cas de la solution ferrique un ppté noir de SFe, le tartrate ferrico-ammonique étant parfaitement pptable par le AmS, tandis que comme par son action sur le tartrate aluminico-ammonique AmS ne peut produire que $Al^2O^3.3HO$ et non Al^2S^3 il n'y aura pas de ppté possible dans ces conditions ; si donc dans une dissolution renfermant ces deux tartrates doubles avec excès d'Amo, nous ajoutons du AmS, il est clair que la totalité du fer sera pptée à l'état de FeS, l'alumine restant au contraire tout entière en dissolution. Soit maintenant un alun potassique renfermant du $SO^3.FeO$, nous commencerons par oxyder ce $SO^3.FeO$ en faisant bouillir la dissolution d'un poids connu d'alun avec q. s. de $NO^5.HO$; cela fait à notre solution renfermant : $3SO^3.Al^2O^3 + SO^3.KO - 3SO^3.Fe^2O^3$ un peu de $(NO^5)^3.Fe^2O^3$ — $NO^5.HO$ en excès nous ajoutons une quantité suffisante d'acide tartrique et nous sursaturons le tout par un excès d'Amo ; formation de tartrate ammonique, décomposition du $(SO^3)^3.Al^2O^3$ renfermé dans l'alun, du sulfate et du nitrate ferrique avec formation de $SAmO^4$ et de $NAmO^6$ et mise en liberté d'$Al^2O^3.3HO$ et de $Fe^2O^3.3HO$, lesquels hydrates réagissant dans un second instant sur le T. amo déjà formé produiront Amo libre et des tartrates doubles aluminico- & ferrico-ammoniques ; notre liqueur renfermera donc alors du $SO^3.amO$, du $SO^3.KO$, du $NO^5.amo$ (dont nous n'avons plus à nous occuper) d'une part ; deux tartrates doubles et un excès d'Amo de l'autre ; si nous y ajoutons du AmS, il réagira sur le tartrate ferrico-potassique en formant du T. AmO neutre, du Fe^2S^3 ppté noir que l'on recueille sur filtre, le tartrate aluminico-ammonique restant non altéré dans notre solution filtrée qui de plus ne renfermera plus traces de fer ; ce SFe suffisamment lavé sera ensuite redissous dans HCl et dosé comme à l'ordinaire à l'état de $Fe^2O^3.3HO$. —
Nota : si le fer n'existe dans l'alun qu'à l'état de traces, le SAm donnera non pas un ppté noir, mais une solution verte plus ou moins foncée, FeS étant legt soluble à la faveur du sulfure ammonique.

Quarantième Leçon. 2. Mai. 1867

Emétique : Tartrate stibico-potassique $\left(\begin{matrix} C^8H^4O^8 \\ K \\ SbO^2 \end{matrix}\right)O^4$. Il peut renfermer différentes matières étrangères provenant d'un manque de soin dans sa préparation : du tartrate de chaux, provenant de la crème de tartre et cristallisant le 1er en houppes soyeuses, du SKO^4, du KCl, de la crème de tartre en excès, &c.. Toutes ces impuretés sont éloignées par une 2de cristallisation ; il ne peut pas s'y trouver d'As, parce qu'il ne pourrait s'y former que de l'$AsO^3.KO$ qui ne cristallise pas. Pour reconnaître la crème de tartre on traite une solution d'émétique par HS, le liquide ne doit pas se colorer en rouge s'il est bien neutre ; si au contraire il y a excès de crème de tartre, sa liqueur sera acide et il se formera un ppté rge ; ce ppté se redissoudra sans résidu dans AmS, amo et KO.HO ainsi que dans les acides.
L'émétique doit se dissoudre dans 12 p : d'eau froide et dans 2 p : d'eau bouillante.
Le Sulfate de Cadmium (rappelons en passant que le Cadmium a été découvert par Stromeyer dans un $SO^3.ZnO$ qu'un pharmacien avait préparé lui-même en dissolvant dans du $SO^3.HO$ pur du zinc des mines du Hartz) doit être d'abord complètement incolore, la dissolution de ce sel préalablement acidulée par HCl ou $SO^3.HO$ doit donner avec HS un ppté jaune pur analogue quant à la couleur au AsS^3 ou au bisulfure d'étain SnS^2 mais complètement insoluble dans l'Amo ; donc en supposant un sulfate de Cadmium renfermant (ce qui n'est pas rare) du $SO^3.ZnO$, renfermant même (ce qui n'est guère possible) de l'As ou de l'Sn, il est évident qu'en traitant la solution acidulée par HS nous pptterons tout excepté le Zn ; en filtrant la dissolution, il passera à la filtration une liqueur qui pourra tout au plus renfermer outre le $SO^3.ZnO$ du sulfate d'alumine, car

198/. tous les autres oxydes non pptables par HS au sein d'une dissolution acide formeraient des Sels Colorés, or nous supposons que, dans le Cas présent le résidu de l'Evaporation du liquide filtré soit incolore; en le reprenant par de l'Eau et le saturant exactement par de l'Amo, et y faisant passer de nouveau un Courant d'HS, nous aurons s'il y a du $SO^3.ZnO$ un pp^té blanc de SZn. Quant au pp^té jaune obtenu en 1er lieu, il nous suffira de le faire macérer dans une Quantité suffisante d'Amo, puis de filtrer, CdS restera tout entier sur le filtre, il passera à la filtration (si le $SCdO$ renfermait du As ou du Sn) une dissolution ammoniacale de AsS^3 ou de SnS^2 qu'il nous suffira de saturer exactement par un acide pour déterminer de nouveau la pp^tation du sulfure. Si l'on sait d'avance que le pp^té obtenu par HS dans une liq: acide, pp^té que nous supposons d'ailleurs d'un jaune pur, ne renferme pas traces de AsS^3 ou de SnS^2, on pourra s'y prendre d'une autre façon pour déceler si le $SO^3.CdO$ renferme ou non du Zinc; il suffit de traiter la solution par un excès de $KO.HO$, $CdO.HO$ étant insoluble dans un excès de pp^tant, l'oxyde de zinc au contraire y étant soluble en solution pp^table ensuite par le gaz HS (formation de ZnS).

Chromates de Potasse. Le Chromate neutre et le bichromate de potasse jouissent d'un pouvoir Colorant tellement intense qu'on peut les mélanger l'un & l'autre à 8 ou 9 fois leur poids d'un sel incolore (soit $SO^3.KO$ par ex:) sans que leur pouvoir Colorant soit sensiblement diminué. aussi n'est-il pas tout à fait inutile de rechercher si ces sels n'ont pas peut être été additionnés de $SO^3.KO$ (produit secondaire de nombreuses préparations industrielles dont les fabricants ne savent que faire fort souvent). Mais ici se présente une petite difficulté: en effet le $CrO^3.PbO$ est à peu près aussi peu soluble que le $SO^3.PbO$, le $CrO^3.BaO$ presque aussi insoluble que le $SO^3.BaO$; de plus $Cr(SO^3.PbO$ est soluble dans $KO.HO$ comme $SO^3.PbO$; les réactifs ordinaires des Sulfates ne pourront donc pas nous servir ici à moins de détruire préalablement l'acide chromique; on y arrive rapidement en mettant à profit les propriétés oxydantes énergiques de ce composé oxygéné et le mettant en présence d'une matière organique hydrocarbonée oxydable (comme l'alcool qui de plus est volatil de façon qu'il sera toujours facile de se débarrasser de l'excès employé); on fait agir ord^t sur le sel en question une solution alcoolique de HCl, et on chauffe le tout dans un ballon: HCl commence à décomposer le chromate en fournissant du KCl et mettant en liberté CrO^3, dans un 1er instant la moitié de cet acide sera réduite par l'alcool (dégag^t de CO^2 et format. de HO dégag^t aussi de C^4H^5Cl) avec formation de Cr^2O^3 qui restant combinée à l'acide non encore réduit formera du $CrO^3.Cr^2O^3$ qui est brun, aussi la liqueur, dans le Commencement de l'action sera colorée en rouge brunâtre; puis la réaction continuant toute le CrO^3 finira par devenir Cr^2O^3 et par suite à passer à l'état de Cr^2Cl^3 solution verte. On fait bouillir ensuite pour chasser l'alcool en excès et le C^4H^5Cl ainsi que le CO^2 formé; la liqueur refroidie ne doit plus renfermer que du Cr^2Cl^3, du KCl; il sera facile alors de constater si elle contient ou non du SO^3KO, au moyen du BaCl; s'il se forme encore un pp^té il ne pourra plus être dû qu'à la présence d'un Sulfate.

Le Cyanure jaune (2Kcy. Fecy) cristallise avec 3 Equivalents d'Eau; il est insoluble dans l'alcool, aussi en traitant la solution aqueuse concentrée par de l'alcool fort, on en pp^te une poudre blanche, (Certains pharmaciens peu consciencieux trouvent commode d'employer le pp^té ainsi obtenu en lieu & place du Cyanure de potassium; or le Kcy est un médicament des plus énergiques, voire même un poison à très faible dose, le Cyanure jaune au contraire peut être absorbé à des doses relativement assez élevées sans qu'il s'ensuive des accidents, il n'est donc pas justement indifférent de donner l'un pour l'autre).

Le Cyanure Rouge (Fe^2cy^3. 3Kcy) s'obtient en faisant passer un Courant de Cl dans une dissolution de Cyanure jaune, jusqu'à ce qu'elle ne pp^te plus par les sels

ferriques; voici laréaction : $2(2Kcy.Fecy) + Cl = KCl + K^3cy^3.Fe^2cy^3$.
Le cyanure rouge pourrait renfermer du cyanure jaune incomplètement chloruré; dans ce cas il donnera avec les Sels ferriques purs de Sels ferreux non pas seulement une Coloration brune plus foncée, mais un ppté de bleu de Prusse.
Le Cyanure jaune comme le Cyanure rouge peut renfermer du $SO^3.KO$, dans ce cas la solution en donnerait par BaCl un ppté insoluble dans HCl et dans $NO^5.HO$, et qui lavé à l'Eau distillée, puis chauffé sur un charbon à la flamme du chalumeau, laissera un résidu qu'il suffira d'effleurer de son haleine humide pour percevoir l'odeur d'œuf pourri provenant du BaS; on pourra d'ailleurs encore démontrer plus directement (si le ppté obtenu à l'aide du sel de baryte est pondérable) que le résidu de la calcination du ppté avec du Charbon est au Sulfure, en traitant ce résidu par du $NO^5.HO$ dans une petite Cornue, faisant passer le gaz qui se produit dans un tube Courbé à angle droit (et dont le diamètre devra être plus ou moins Considérable suivant le volume du gaz qui doit y passer) et préalablt chauffé au rouge; à cette température si notre résidu est du BaS, il se produira du HS qui au rouge se dédoublera en ses Eléments et on pourra facilement Constater à quelque distance de la partie du tube chauffée au rouge une Condensation de Soufre dont il sera difficile de ne pas reconnaître la nature.

Deuxième Partie.

Sortie des Substances.

Des Substances Médicinales officinales délivrées par le Pharmacien sans avoir été divisées

Quarante & unième Leçon 7. Mai. 1867

Pour ce qui est des Substances délivrées dans leur Etat d'intégrité, le pharmacien n'a qu'une chose à faire c'est de pourvoir à leur bonne Conservation; nous avons vu déjà au Commencement de la 1ère partie par quels Moyens on y arrive.
Passons donc de suite aux Substances Délivrées sous une autre forme. La division de la Substance peut se faire à l'aide de différents instruments et à des degrés variables; on peut diviser une substance grossièrt ou en poudre fine ordre, ou en poudre la plus fine possible; cette dernière espèce de division porte aussi le nom d'alcoolisation.
Division chimique basée uniquement ou en partie seulement sur les propriétés chimiques de la substance.
a). par Extinction. Ce mode de division qui n'est d'ailleurs que fort restreint, vu qu'il s'applique seulement aux Substances minérales Siliceuses, et en particulier au quartz, repose sur un fait physique: quand on chauffe Considérablement un corps, on le dilate, il y a écartement des molécules, si ensuite la substance étant ainsi fortement chauffée (au rouge par ex:) et par suite Considérablt dilatée, on la plonge brusquement dans de l'Eau froide, les molécules se Contractent à la surface de cette substance par le Contact du Corps refroidissant; mais ce refroidissement n'ayant lieu qu'à la surface, la partie Centrale de la masse Conserve encore pendant quelque temps sa chaleur acquise partant sa dilatation Considérable, or Comme la Croûte extérieure déjà Solide oppose de la Résistance à cette dilatation, il s'ensuit un fendillement général dans toute la masse et dans tous les Sens, et après refroidissement Complet, il devient facile de pulvériser le tout dans un mortier ordre même en poudre assez fine, ce à quoi on ne serait jamais arrivé sans cet expédient.
b). Granulation. Elle est employée pour la division des métaux facilement fusibles, tels que Sn, Pb, Zn &c.., elle Consiste à faire fondre le métal, puis à le verser en un filet très-mince et d'une Certaine hauteur dans de l'Eau froide; on obtient ainsi par

200) refroidissement brusque de la matière fondue une masse comme spongieuse beaucoup plus facile attaquable par les acides par exemple. C'est ce même procédé que l'on emploie pour faire de la grenaille de plomb; seulement dans ce cas on verse le métal fondu goutte à goutte et d'une hauteur de 15 à 20 mètres. Ce procédé n'est d'ailleurs applicable qu'autant que la temp^re de fusion du métal n'est pas par trop élevée.

La pulvérisation du Pb ordinaire est basée sur un même principe; voici comment on procède: on introduit le Pb à pulvériser dans une dissolution renfermant une proportion suffisante de $SO^3 MgO$ ou d'un sel alcalin quelconque et porté à la temp^re de 50°: ce tout étant renfermé dans un flacon bouché à l'émeri et rempli à peu près aux 2/3, on lui imprime un mouvement saccadé; le Pb retarde pas à fondre et l'eau venant à s'interposer entre ses molécules à la faveur de l'agitation continuelle, on finit par arriver en continuant d'agiter jusqu'à refroidissement suffisant, à une poudre d'une ténuité assez considérable qu'il faudra évidemment conserver sous l'eau.

C'est un chimiste allemand qui le premier a pulvérisé du Pb, et cela à l'aide de l'urine; mais on a démontré depuis qu'aucun des types renfermés dans ce liquide organique n'agissait d'une manière particulière dans cette pulvérisation et que c'était simplement une question de densité, et on a reconnu que toute dissolution neutre, quelle qu'elle soit pourrait produire cet effet pour peu qu'elle ait approchant la densité de l'urine.

c) Réduction. En pharmacie on peut être dans le cas de fournir certains métaux sous forme de poudre fine, comme par ex: Cu, Sb, Au, Ag, Pt, Fe, Os; notons en passant que Au, Ag, Pt réduits en poudre fine, ne possèdent plus l'éclat métallique et donnent des poudres presque noires; comme application du noir de platine (ou platine en poudre fine), nous dirons qu'on pourrait par ex: avoir besoin de fumigations au vinaigre, or le meilleur moyen pour obtenir ces fumigations et pour les rendre même agréables consiste à transformer l'alcool en acide acétique sous l'influence du noir de Pt, ce à quoi on arrive facilement en établissant sur une assiette une couche mince d'alcool, au dessus sur un support en fer un verre de montre supportant le noir de platine, et recouvrant le tout d'un entonnoir: dans ces conditions il y a production d'acide acétique et en même temps de faibles proportions d'éther acétique dont l'odeur assez agréable rend les vapeurs acétiques des plus supportables. Nous allons passer rapidement en revue les procédés employés pour obtenir ces différents métaux en poudres fines.

1° Cuivre. a) Pour obtenir du Cu en poudre fine on peut procéder de la manière que voici: on fait une dissolution aussi concentrée que possible de $SO^3 CuO$, en y ajoutant même au besoin des cristaux de ce sel afin que la solution soit constamment saturée; on y ajoute ensuite un volume égal environ d'HCl et on y met des lames de zinc (on fait bien de ne pas employer pour cette opération de zinc grenaillé, car dans ce cas la réaction serait tellement vive et l'élévation de température tellement considérable qu'on ne pourrait pas tenir le vase dans lequel se fait l'opération) qui tout en agissant plus lentement que le zinc grenaillé n'en donnent pas moins lieu à une réduction complète. On obtient ainsi un ppté du Cu réduit; quand la ppation est complète, on lave le ppté à grande eau, on le sèche dans un courant d'H puis on le triture et sans dans un mortier (car il peut arriver cependant la dessiccation le tout s'agglomère plus ou moins en forme de masse spongieuse) et on le serre dans un flacon bien bouché; peut-être qu'on ferait bien de ne pas employer autant d'HCl qu'il est indiqué.

b) On fait bouillir une dissolution de cuivre ammoniacale additionnée de q. s. de glucose et de KO.HO; on prolonge l'ébullition jusqu'à départ complet de l'Amo: de cette façon on obtient d'abord un ppté de Cu^2O, mais en prolongeant suffisamment l'ébullition on finira par arriver à un produit presque uniquement composé de Cu; cependant comme le ppté ainsi obtenu peut renfermer des proportions plus ou moins appréciables de Cu^2O, si l'on veut obtenir un produit pur, on le chauffe avec de l'eau légt aiguisée par $SO^3 HO$ qui n'attaque pas Cu métallique, mais dissout la totalité de Cu^2O; on lave ainsi avec soin, on dessèche dans un courant d'H et on pulvérise dans un mortier,

2°) Antimoine. On obtient ce métal sous forme d'une poudre noire très fine en précipitant une dissolution de Sb^2Cl^3 par une lame de zinc ou d'étain.

3°). Argent. On peut précipiter d'une dissolution de $NO^5.AgO$ à l'aide d'une dissolution de $SO^3.FeO$ ou équivalent mieux de $C^4H^3FeO^4$ (car avec $SO^3.FeO$ il peut se former par double échange du $AgO.SO^3$ assez peu soluble); mais il faut pour cela un acétate ferreux pur de sel ferrique, or comme l'acétate ferreux s'oxyde assez rapidement, il serait bon de préparer ce sel tout exprès en faisant réagir l'acide acétique sur un excès de limaille de fer.

4°. Or. A peu près toutes les substances organiques réduisent le Au^2Cl^3; mais toutes n'opèrent pas cette réduction d'une façon identique; ainsi l'acide O ppte ce métal sous forme de paillettes munies de leur aspect métallique. Quand on veut obtenir sous forme de poudre impalpable, on se sert ordt du $FeO.SO^3$ dont on prend 6 équivalents pour 1 équivalent de Au^2Cl^3. si la quantité de sel ferreux se trouve être insuffisante pour opérer la réduction complète de Au^2Cl^3, on observe qu'à côté de l'Au il se ppte en outre une proportion plus ou moins considérable de sel ferrique basique. On commencera donc par dissoudre un poids suffisant de $SO^3.FeO$, puis cette dissolution étant acidulée par HCl, on se gardera bien de verser de cette dissolution dans celle du Au^2Cl^3; bien au contraire ce sera toujours Au^2Cl^3 que l'on versera dans $SO^3.FeO$ de façon à ce que Au^2Cl^3 soit toujours en présence d'un excès de $SO^3.FeO$; en se mettant dans ces conditions on obtiendra une poudre violette d'Au métallique pur qu'il suffira de laver et de sécher.

5°) Platine. Étant donnée une dissolution étendue de $PtCl^2$, acidulée par HCl, on y additionne une bouillie assez liquide de fer réduit par l'H (en ayant soin d'y mettre un excès de fer); toute $PtCl^2$ sera dans ces conditions ppté à l'état de Pt métallique; comme ce ppté est mélangé de l'excès de fer employé, on le fait digérer avec du $NO^5.HO$ qui dissout le fer sans attaquer le Pt (on a soin de laver le ppte métallique à de l'eau avant de le traiter à l'$NO^5.HO$); on lave ensuite à plusieurs reprises et le résidu est fortement calciné; on obtient ainsi une poudre noire très fine (Noir de platine) pouvant condenser dans ses pores 800 à 1000 fois son volume d'O.

6°) Fer Réduit. Quant au fer au plus bas degré déterminé, on l'obtient également par voie chimique, et cela en soumettant le ppté de $Fe^2O^3(HO)^3$ (bien lavé et séché à une température de 100°) dans un tube en verre à un courant de gaz H bien sec avec l'aide d'une température suffisante; on continue l'action de la chaleur et le courant d'H jusqu'à ce que par l'extrémité effilée du tube de réduction il ne se dégage plus traces de vapeur d'eau. Le produit ainsi obtenu est très poreux, il est même pyrophorique, et si on lui donne, encore chaud le contact de l'air, il n'est pas rare de le voir devenir incandescent et de s'oxyder instantanément à l'air; aussi si l'on veut le maintenir pur de tout oxyde, est-il indispensable de le laisser se refroidir dans le courant d'H pour empêcher toute action et tout contact de l'O de l'air avant le complet refroidissement.

C'est encore par une opération purement chimique que l'on arrive à obtenir de l'oxyde ferrique en poudre fine; il suffit pour cela de chauffer dans une capsule de platine entre 180° et 200° de l'oxalate ferreux bien lavé & convenablement desséché; par destruction de l'acide oxalique on obtient un mélange de CO^2 et de CO, ce gaz CO, oxyde de carbone, agit d'abord comme réducteur vis à vis du reste inorganique FeO en passant lui-même à l'état de CO^2 et réduisant FeO à l'état de Fe métallique; mais finalement la température devenant suffisamment élevée, ce fer ainsi réduit ne tarde pas à s'oxyder de nouveau, à passer même au degré supérieur d'oxy=

202/ -dation et à donner une poudre de Fe^2O^3 d'une grande finesse et qui peut parfaitement être utilisée pour polir les métaux nobles.

d) Précipitation. On obtient également par pptation un grand nombre de produits inorganiques à un grand état de ténuité; ainsi le plus beau Kermès est obtenu par pptation d'une dissolution alcaline bouillante qui l'abandonne sous forme d'une poudre d'une grande finesse par refroidissement. C'est encore par pptation que s'obtient le Soufre Doré (décomposition du Sulfantimoniate alcalin par un Acide, puis dessiccation après lavages suffisants). Obtenus par pptation ces produits médicamenteux sont souvent plus actifs par cela même qu'ils sont en particules plus ténues et par suite plus facilement attaquables par les Dissolvants; aussi pour certaines substances qui d'ordinaire se préparent par d'autres procédés, le pharmacien ne devra délivrer que sur une prescription expresse du médecin un produit obtenu par pptation. C'est le cas pour le Calomel obtenu par pptation ($NO^5.Hg^2O + NaCl$).

On peut de même obtenir en poudre très fine certains sels pptables par l'Eau; c'est ainsi que l'on obtient la poudre d'Algaroth, le Sous Nitrate de Bismuth en traitant le Nitrate neutre cristallisé ($3NO^5.Bi^2O^3$), le Chlorure d'Antimoine $SbCl^3$ par une proportion suffisante d'Eau.

e) Fusion. Ajoutons encore, à propos de pptation, que de même l'on peut obtenir des poudres d'une grande ténuité en dissolvant la substance dans un véhicule, saturant ensuite par un liquide dans lequel la substance à ppter est insoluble: ainsi on obtient l'Émétique en poudre très fine en faisant une solution aqueuse que l'on sature ensuite d'alcool qui ne dissout pas l'Émétique et la ppte de sa dissolution aqueuse.

On utilise la fusion pour la pulvérisation de certains Sels inorganiques renfermant une proportion considérable d'eau de cristallisation, comme par exemple le $PO^5.2NaO.HO, 24aq$ ou le $CO^2.NaO, 10aq$; pour arriver à ce résultat on chauffe un poids connu de sel dans une Capsule tarée en agitant continuellt jusqu'à départ complet de toute l'eau de cristallisation (pour que la matière saline n'adhère pas aux parois de la Capsule), on obtient ainsi une poudre très fine constituée par le sel anhydre dont on détermine le poids de manière à savoir au juste à combien de sel primitif correspond un poids donné de sel anhydre, afin que l'on puisse chaque fois calculer les proportions à ne donner de ce sel ainsi calciné (cas par exemple du $SO^3.NaO$ ou du $SO^3.MgO$) que des quantités exactement proportionnelles aux poids de sel cristallisé prescrits.

f) Sublimation. C'est par sublimation et en ayant soin de faire arriver les vapeurs de la substance à sublimer dans un espace fermé suffisamment spacieux qu'on obtient à un état de ténuité très considérable les Fleurs de Soufre & le Calomel dit à la vapeur.

Les Anglais avaient autrefois le monopole de la fabrication du Calomel en poudre impalpable; c'est à Soubeiran que nous devons un procédé de pptation qui nous permet d'obtenir un produit d'une grande beauté et d'une ténuité remarquable; ce procédé n'est autre chose qu'une application du type de la fabrication de la fleur de soufre, et consiste à faire passer à l'état de vapeur dans un tube en verre ou mieux en terre réfractaire du Calomel déjà préparé ou un mélange en équivalents égaux de $HgCl$ et de Hg; cette vapeur est ensuite conduite dans un vaste ballon où s'opère la condensation en forme de pluie fine; ce ballon communique d'autre part avec un aspirateur dont l'écoulement est réglé de façon à ce que pendant toute la durée de la sublimation il y ait un courant d'air continu mais faible dans le but d'entraîner constamment les vapeurs de Calomel du tube à volatilisation dans le ballon condensateur. On pourra dans la préparation en grand remplacer

le ballon encore par une fontaine en grès assez spacieuse pour que les vapeurs y arrivant se condensent avant de parvenir jusqu'aux parois; on pourrait même employer simplement une caisse en bois tapissée proprement à l'intérieur de papier bien lisse pour qu'il soit facile de réunir le produit de la sublimation — Il ne reste plus qu'à laver avec beaucoup de soin le produit à grande eau pour enlever les traces de HgCl qui peuvent s'être formées à la faveur de l'élévation de température; on continue les lavages jusqu'à ce que l'eau ne trouve plus rien à dissoudre et on finit par sécher autant que possible dans l'obscurité.

Leçons des 9 & 14 Mai 1867.

Division par des Moyens mécaniques

Ce mode de division s'applique ppalement aux substances d'origine organique; suivant la nature de ces substances, suivant aussi le but qu'on se propose, on devra les amener à un degré de division plus ou moins considérable. Il est des substances qu'il serait dangereux pour l'opérateur de réduire en poudre fine, c'est le cas pour les Cantharides, l'Asarum Europaeum et la plupart des poudres Sternutatoires; d'autres au contraire demandent à être amenées au plus haut degré de ténuité possible, car c'est une règle presque générale que toute substance est d'autant plus active et agit d'autant plus rapidement qu'elle se trouve à un plus grand état de division; car un ppe actif n'agit qu'autant qu'il est dissous, et il est évident que plus la substance renfermant ce ppe actif sera en poudre ténue, plus elle présentera aux dissolvants une surface de dissolution considérable et par suite plus le ppe actif se dissoudra facilement. Pour qu'une substance soit facile à amener à un grand état de ténuité, il faut qu'elle se prête à une dessiccation plus ou moins complète; aussi des semences qui renferment des corps gras fixes ou volatils et que pour cela même on ne peut pas ou l'on ne doit pas dessécher complètement, ne pourront jamais être réduites à l'état de poudres fines.

Avant d'être soumises à la Division, la plupart des substances devront subir des opérations préliminaires, préparatoires: ainsi on commencera règle générale par faire un triage exact et par séparer avec soin toutes les substances tant étrangères qu'altérées ainsi que celles qui pourraient gêner l'acte de la Division; ainsi les racines devront être débarrassées avec soin des matières terreuses, dans ce but on les dessèche, on les frappe légt dans un mortier, puis on les lave rapidement et on les dessèche de nouveau; les substances fibreuses doivent d'abord être coupées perpendicult au sens des fibres pour diviser ces dernières autant que possible. Le rhizome de fougère mâle devra être privé de ses écailles foliacées; les écorces médicinales débarrassées des substances étrangères qui les recouvrent souvent (telles que lichens & autres cryptogames); le Salep, substance réfractaire au pilon devra subir une macération dans l'eau de 24 heures, par suite de ce traitement il se gonfle considérablement, on le frotte ensuite dans un linge rude, pour le sécher ensuite et le pulvériser; de cette manière la pulvérisation en devient possible; seulement on fait bien de soumettre la poudre à une nouvelle dessiccation pour éviter autant que possible les moisissures. Les semences oléagineuses où à endosperme seul actif devront être toujours débarrassées de leur périsperme: on y arrive pour les Amandes douces en les mettant en contact le moins de temps possible avec de l'eau suffisamment chaude dans ces conditions on détermine la dissolution dans l'eau d'une matière de nature mucilagineuse qui relie le périsperme à l'amande vraie; toute adhérence entre ces 2 parties de la semence ayant ainsi cessé, il devient facile de séparer le périsperme pour diviser ensuite l'endosperme seul; pour la noix vomique, on a un double intérêt à séparer l'enveloppe extérieure, car non seulement elle est presque inerte, mais de plus elle présente une consistance cornée extraordre, au point de s'opposer à toute division de l'endosperme; pour séparer ce périsperme, il faut exposer la noix vomique

204/ un temps suffisamment long à l'action de la vapeur d'eau bouillante, il y a dans ces conditions ramollissement de la partie corticale qui devient facile à enlever au couteau. Ajoutons encore à propos des amandes douces que l'excortication ne doit jamais se faire qu'au moment de les pulvériser; car si on les conserve privées de leur périsperme elles rancissent rapidement & deviennent dès lors impropres aux usages auxquels on les destinait. Pour le riz non seulement il faut enlever le périsperme (ce qui se fait industriellement), mais encore il faut le débarrasser par lavage à grande eau de certaines matières pulvérulentes qui en recouvrent la surface et rendent difficile à pulvériser, on continue les lavages jusqu'à ce que l'eau de lavage passe claire et limpide; puis on dessèche à l'étuve. La gomme devra également subir avant la pulvérisation un lavage prolongé dans le but de la débarrasser complètement des impuretés qui en recouvrent la surface; on continuera la lessivation jusqu'à obtention d'une eau de lavage limpide; bien entendu qu'on ne laissera pas séjourner l'eau destinée au lavage trop longtemps pour ne pas dissoudre aussi la gomme elle-même.

Le mortier dont on se sert le plus ordt est le mortier en fonte; ce mortier doit présenter à l'action du pilon une (substance) surface presque plate; le pilon doit être légt convexe et non complètement aplati à sa partie inférieure, enfin le mortier doit être porté par un support suffisamment résistant et présentant une masse assez considérable. Quand il s'agit de pulvériser dans un semblable mortier des sels renfermant une certaine dose d'eau de cristallisation, on devra les soumettre d'abord à une dessiccation parfaite pour éviter toute oxydation du mortier, lequel d'ailleurs devra toujours être nettoyé avec soin de manière à présenter une surface bien propre & bien lisse.

Toutes les substances tant végétales que minérales doivent être soumises avant la pulvérisation à une dessiccation soignée, dessiccation qui se fait dans différentes conditions de température suivant la nature de la substance. Pour les produits qui ne comportent pas la dessiccation comme les semences oléagineuses, on aura soin (pour que la pulvérisation s'en fasse dans les meilleures conditions possibles) de n'en mettre dans le mortier pour chaque opération qu'environ 0.01 à 0.02 de hauteur, et de n'en ajouter de nouvelles qu'après division aussi fine que possible des précédentes. — Les produits végétaux & autres qui supportent une dessiccation énergique (comme par ex. l'écorce de quina) sont faciles à réduire en poudre impalpable, c. à d. en une poudre assez fine pour que étalée sur la paume de la main elle ne s'y rie plus. — Certaines substances minérales que l'on veut utiliser pour l'extraction de certains composés minéraux et qui d'ailleurs présentent une résistance extraordre à l'action de tous les réactifs, seront évidemment d'autant plus facilement attaquables qu'elles seront réduites en poudre plus fine; c'est le cas pour les minerais qui servent à l'extraction de la glucine (et dont on extrait la glucine, pour le dire en passant, en mélangeant intimement le minerai finement pulvérisé avec un grand excès de carbonate alcalin et portant le mélange à une température très élevée et suffisamment continuée).

Différents procédés ont été de tous temps employés pour arriver à produire des poudres impalpables; le plus avantageux est sans contredit le procédé dont l'idée est due à un fabricant de chocolat français Auger, procédé qui consiste dans une véritable lévigation; cette lévigation se fait non pas dans le milieu ordt utilisé pour les opérations de ce genre, l'eau, mais bien au moyen de l'air même, voici à l'aide de quelle disposition: un mortier cylindrique en fonte est recouvert à sa partie supérieure par un appareil cylindrique en tôle forte dont les 2 fonds sont percés de trous parallèles dans lesquels passe le pistil, cet appareil en tôle qui recouvre très exactement le mortier et dans lequel le pistil passe à frottement (disposition particulière qu'il serait trop long de décrire) communique avec 2 tubes dont les extrémités y sont également adaptées exactement, les extrémités opposées de ces tubes communiquant l'une avec l'air l'autre avec une grande boîte rectangulaire tapissée de papier lisse intus; enfin à l'aide d'un sac à tissu serré attaché d'une part à l'extrémité supre du pistil, de l'autre noué autour de la partie supére du mortier, on fait fonction de soufflet; en effet la substance à pulvériser étant introduite dans le mortier, si nous soulevons le pistil, nous soulevons simul le sac; il y a donc par suite un vide relatif de

produit dans toute la Cavité intérieure du système, et comme toutes les jointures ferment exactement; que d'ailleurs le tube Communiquant avec l'air porte à son extrémité extérieure une soupape ouvrant de dehors en dedans, qu'au Contraire l'extrémité du tube qui Conduit dans la caisse en a une qui ouvre de dedans en dehors, il en résulte que, à la suite de ce vide cette dernière Soupape se ferme, la 1ère au Contraire s'ouvre et l'air extérieur se jette dans l'intérieur du système. mais le piston redescendant et le sac avec lui, il y aura compression de l'air enfermé dans l'appareil, fermeture de la soupape du 1er tube, réouverture au Contraire du 2d, et l'air refoulé s'en rendra dans la Caisse chargé de poussière excessivt ténue de la substance à pulvériser, poudre qui ne tardera pas à se déposer dans cette Caisse. Tel est le type de ce mode de division qui permet de produire les poudres les plus fines (Végétales bien entendu) qui aient encore été réalisées.

Pour les matières minérales au lieu de tamiser à travers des tamis ordres on pourra après l'action du pilon les traiter avec avantage de la manière Suivante: on introduit le résultat de la pulvérisation dans un nouet de linge à tissu très Serré et bien solide nouet que l'on suspend après l'avoir hermétiquement fermé dans un bocal en verre (ou ce qui est plus solide et plus Sûr, un récipient en tôle); ce bocal est lui-même fermé avec soin à sa partie supre par plusieurs Doubles de papier; puis on agite Violemment le nouet dans l'intérieur du bocal, le tissu du linge fait l'office d'un tamis très fin et ne laisse passer qu'une poudre très fine; ce nouet pourra être remplacé avec avantage par un cylindre en toile métallique bien solide à tissu ou plutot à mailles très fines que l'on a soumis dans le bocal d'un autre cylindre en tôle faisant fonction de bocal; la Substance pulvérisée étant introduite dans le cylindre intérieur et les 2 étants hermétiquement fermés, on secoue fortement, la substance se trouvant projetée avec Violence de l'une des parois du Cylindre interne vers la paroi opposée, la portion la plus fine traversera les mailles du tissu et se retrouvera à la fin de l'Opération dans le Cylindre Extérieur.

Pour Certaines substances Végétales qui demandent plutot à être déchirées que réduites en poudre (plantes ou parties de plantes Vertes) Comme pour les amandes par ex: on pourra remplacer avantageusement un mortier en fonte ou en bronze par un mortier en marbre avec pilon en bois. On devra surtout employer ce dernier (ou même le mortier en porcelaine) dans les Cas où la substance à pulvériser pourrait attaquer la matière du mortier et par suite entrainer des types Etrangers dans le Résultat de la pulvérisation.

Quand il s'agit de substances d'une grande dureté et qu'on ne désire les pulvériser que grossièrement on pourra se servir de petits mortiers en acier, et déterminer la division de la substance en frappant sur le petit pistil à l'aide d'un marteau; ces mêmes substances ainsi grossièrement divisées pourront ensuite être réduites en poudres plus fines dans un petit mortier à agathe (instrument indispensable pour Certaines opérations chimiques).

Quand l'action du pilon a pour effet de tasser fortement la poudre de la substance à pulvériser (Cas de la Magnésie blanche, de la Céruse), on la passe simplement à travers un tamis suffisamment fin pour que les Grumeaux ne passent pas trop Volumineux.

La Rape sert à diviser Certaines Substances végétales non soumises à la dessiccation quand on veut les réduire en pulpe. Quand il s'agit de Couper des herbes narcotiques dans le but d'en extraire le suc, ou que l'on se propose de diviser des herbes Sèches pour servir à la préparation d'espèces officinales, on se sert de Ciseaux ou de Couteaux à tranchant Circulaire simple ou double ou à lame droite; ce dernier sert plus particulièrt à diviser les Ecorces et les Racines fibreuses. Au lieu de Couteau à tranchant Circulaire dont l'Emploi est très pénible pour l'opérateur sans produire beaucoup d'effet, on peut quand il s'agit d'espèces offales se servir avec avantage de lames Circulaires de même Diamètre, disposées à égale distance les unes des autres et perpendicults à un axe auquel elles sont toutes solidement attachées;

on obtient de cette façon une division beaucoup plus égale et moins fatigante. La lime sert à la pulvérisation des Métaux; à cet effet on l'applique contre une feuille de papier et l'on frotte contre elle le métal que l'on veut obtenir en poudre, ou mieux on fixe le métal dans un Etau et on l'attaque avec la lime, en le disposant de manière à ce que la poudre vienne tomber sur une feuille de papier.

Quant aux Semences Oléagineuses, le plus souvent au lieu de les pulvériser, on se contente de les moudre; comme les farines de moutarde, de graine de lin & autres fournies par le Commerce sont toujours pour le moins mal conservées et plus ou moins rancies sinon sophistiquées, le pharmacien doit avoir à cœur de préparer ces farines lui-même; il pourra dans ce but se servir avantageusement d'un petit moulin en ayant soin de ne pas en faire une trop grande provision à l'avance, de manière à avoir toujours des farines aussi récentes que possible. (Un mot cependant à ce sujet de la vérification des farines de lin et de Moutarde du Commerce; une farine de lin pure épuisée par l'Ether doit fournir 32 à 36% d'huile grasse; examinée au microscope elle doit présenter 1° une partie lamellaire & grisâtre due à l'Enveloppe, 2° une partie non lamellaire, amorphe & jaunâtre due à l'amande; la sciure de bois ou la farine de maïs sera très facilement reconnaissable au microscope. Quant à la farine de moutarde, il faut dire qu'une fois à l'Etat de farine, il est impossible de reconnaître si la semence qui l'a fournie était une semence de bonne qualité; on peut tout au plus vérifier si mise en contact avec de l'Eau à 15°, 20° ou 25°, cette farine développe au bout de 5 à 10 minutes l'odeur caractéristique de l'Ess: de moutarde; si elle avait été mélangée de farines inertes colorées à l'aide du Curcuma, mise en contact avec une dissolution étendue de KoHO elle donnerait une odeur des plus désagréables, et le macéré aurait une teinte très foncée).

Certaines substances ne peuvent être pulvérisées qu'avec le concours d'un intermède. Ce sont les matières malléables, molles & élastiques. de ces dernières est le Camphre auquel on enlève son élasticité en y ajoutant une petite quantité d'alcool. Pour pulvériser les résines on les soumet à l'action du froid pendant quelques jours, et on se sert de pilons peu larges pour ne pas trop échauffer la matière par la contusion, ou bien quand la résine doit être employée immédiatement, on y ajoute qques gttes d'huile ou une amande. Pour les métaux qui sont très malléables, comme Au & Ag, on triture ces métaux réduits en feuilles avec du sucre ou un sel soluble, et quand on juge la poudre suffisamment tenue, on la lave à plusieurs reprises avec de l'Eau qui dissoudra le sel ou le sucre. — La vanille doit être coupée avec des ciseaux aussi fin que possible, puis pulvérisée avec du sucre en morceaux. — La Coloquinte est enduite avant pulvérisation d'un mucilage de gomme adragante et puis séchée. Dans tous ces cas on devra toujours choisir l'intermède en sorte qu'il ne puisse altérer en rien les propriétés de la substance à pulvériser.

Pour en revenir un instant à la pulvérisation des métaux malléables nous ajouterons qu'on choisit ordt pour intermède un sel soluble assez dur pour pouvoir jouer le rôle de meule, les particules de ce sel venant ensuite s'interposer au fur à mesure de leur division entre les particules métalliques et les empêcher de se réunir à nouveau et de se tasser; au lieu du SO^3KO on pourra aussi employer des Cristaux d'alun. Ajoutons aussi que la poudre d'or était autrefois d'un usage très fréquent; ainsi mélangée à des substances aromatiques plus ou moins excitantes, elle constituait la Poudre exhilarante.

Quarante-quatrième Leçon 16. 5. 67

Les intermèdes pourront aussi être employés pour la pulvérisation de matières minérales, telles que le Borax, le Calomel, les yeux d'Ecrevisses; l'intermède dont on se sert dans ce cas c'est l'Eau, et le procédé de division sera la porphyrisation aidée ou non de la lévigation; on se sert à cet effet de tables en porphyre (pierre très dure) qui ont le grand avantage de ne jamais céder de leur propre substance aux matières qu'on y broie, de ne pas s'user. Sur cette surface on broie la substance à diviser à l'aide d'une Molette qui doit être également en pierre très dure; elle doit être de plus légt convexe, de forme légt conique, on comprend aussi la base

Plusieurs Substances dont la poussière respirée par l'Opérateur pourrait causer de graves accidents: tels sont les mercuriques ($HgCl$, par exe), l'écorce de garou, &c; on les humecte avec de l'alcool pour empêcher autant que possible la production de poussière.

au lieu d'être un peu Convexe était complètement aplatie, la substance à broyer glisserait simplement sur la surface de porphyre sans pouvoir s'engager sous la molette.. La substance à traiter (et qui pour le dire en passant devra être insoluble dans l'Eau & non altérable par ce dissolvant) sera préalablement réduite à l'aide d'un mortier en poudre grossière, puis mélangée avec une q. s. d'Eau pour faire une pâte enfin on la broie sous la molette; quand la pâte est suffisamment fine et par conséquent bien plastique (car une poudre un peu grossière ne donne pas de pâte Cohérente), on pourra pour faciliter la dessiccation de la substance procéder à la trochiscation sur une feuille de papier blanc, on se sert à cet effet d'un petit entonnoir en verre ou en métal solidement ajusté à une baguette qui porte en outre tout près de l'Entonnoir et parallèlement à l'axe de l'Entonnoir un petit morceau de bois un peu plus long que la douille de l'Entonnoir, puis ayant introduit dans l'entonnoir la pâte pas trop épaisse on frappe sur le papier de manière à faire sortir à chaque coup une quantité de pâte à peu près égale qui formera un petit cône sur le papier; en multipliant ainsi les surfaces de Contact avec l'air on arrive à une dessiccation rapide. (La trochiscation pourra aussi être employée avec avantage quand il s'agit de dessécher rapidement des produits minéraux facilement oxydables Comme par ex: le $CO^2.FeO$).

Quant à la Lévigation elle a pour but de séparer les parties les plus fines de celles qui le sont moins (pour toute substance insoluble dans l'Eau, minérale bien entendu, ayant subi préalablement la pulvérisation ou la porphyrisation) en délayant le tout dans une q. s. d'Eau, laissant déposer les parties grossières, décantant ensuite avec soin la poudre fine qui en raison même de sa finesse reste plus longtemps en suspension dans le liquide et va ensuite se déposer à part dans un autre vase dans lequel on aura opéré la Décantation. On pourra répéter la même opération un certain nombre de fois avec la même poudre en mettant chaque fois à part le liquide qui surnage le dépôt de substance grossièrement pulvérisée, on obtiendra ainsi évidemment des poudres de moins en moins fines. — Ni la porphyrisation ni la lévigation ne pourraient être utilisées dans la division des substances minérales altérables par l'Eau, surtout si la poudre fine que on se propose d'obtenir devait être l'objet d'une analyse par exemple (ce serait le cas pour le Granit, mélange de (Silicate d'alumine, de silicate de potasse), de mica et de quartz ou SiO^3; car le silicate double sous l'influence d'une action prolongée de l'Eau se dédoublerait d'une part en Silicate de potasse soluble et que les eaux de lixiviation ou de lévigation entraîneraient, de l'autre en silice & en Al^2O^3 insolubles; la composition de la poudre obtenue différerait donc considérablement de celle du produit primitif).

On pulvérise sans résidu toutes les Substances inorganiques et toutes les matières qui sont composées de parties homogènes ou hétérogènes à peu près également aptes à se diviser. Mais toutes les plantes et surtout les racines doivent être pulvérisées avec résidu (résidu composé de parties fibreuses complètement dépourvues de toute propriété thérapeutique), lorsqu'elles sont très fibreuses; ainsi les f[eui]lles de digitale, de belladone, de Ciguë, l'Écorce de Garou, les racines de Guimauve, de réglisse, de Carline, d'Angélique &c.. ne doivent être pulvérisées qu'aux 3/4; la racine d'ipeca doit être également pulvérisée avec résidu, son meditullium fibreux étant sans action. Toujours après la pulvérisation, les différents produits de pulvérisations subséquentes devront être mélangées avec soin pour donner une poudre bien homogène (ce qui devra surtout être exécuté avec soin pour les Écorces médicinales Comme le Quina par exemple).

Certaines substances Comme l'acide tartrique ou Citrique et surtout le Sel -

 ammoniac ne peuvent guère être réduites en poudre dans un mortier en fer et s'il' on tient à avoir une poudre bien blanche, on fait presque bien de les pulvériser avec précaution dans un mortier en porcelaine.

D'autres comme le nitre, le sel marin renferment toujours de l'eau d'interposition qui au contact du fer ou du bronze peut donner lieu à une oxydation superficielle, et par suite il ne serait pas impossible que la poudre renfermât de l'oxyde métallique, ce qui serait surtout un grave inconvénient dans le cas d'un mortier en cuivre; pour des substances de ce genre, on aura soin de les soumettre à une dessiccation complète et même de chauffer le mortier au moment de les pulvériser.

Substances officinales obtenues après dénaturation de la matière première.

La Pulpation a pour objet de séparer les matières parenchymateuses, fibreuses & membraneuses de la matière active. A cet effet on écrase la substance en question sur un tamis de crin à l'aide d'un pulpoir, d'une spatule ou même d'une cuiller en argent et on recueille ce qui passe. Certaines matières demandent à être d'abord contusées, d'autres à être rapées, d'autres encore ont besoin d'être privées avec soin des parties gâtées, &c... Mais on obtient ainsi des pulpes mal liées, où le suc se sépare des matières solides, aussi faut-il employer une coction préalable chaque fois qu'elle peut être pratiquée sans inconvénient, c.à.d: chaque fois qu'elle n'altère pas les pes actifs: on obtient ainsi des pulpes plus homogènes. En soumettant au préalable la substance à pulper à l'action de la vapeur d'eau, elle se ramollit, devient facile à pulper et fournit un bon produit (c'est le cas pour la datte).

Les pulpes sont en général d'une conservation difficile et ne doivent être préparées autant que possible qu'au moment même de les employer; cependant on peut pour certaines pulpes assez usitées comme celle de casse, de tamarin les transformer en conserves, c.à.d: évaporer au bain-marie un poids connu de pulpe fraîchement préparée jusqu'à un état voisin de la dessiccation complète, ajouter ensuite q.s. de sucre en poudre, vérifier le poids du produit ainsi obtenu pour savoir combien on devra en prendre pour avoir une quantité proportionnelle à la quantité de pulpe demandée; puis quand on en prescrit, on prend le poids voulu de cette conserve, on y ajoute l'eau chassée par l'évaporation de manière à reproduire la pulpe avec sa consistance propre et on délivre. Ainsi traitées ces pulpes se conservent presque indéfiniment.

En Suisse on pulpe les feuilles des plantes narcotiques et on les mélange avec du sucre; on prétend que ces conserves sont très-actives et donnent les mêmes résultats que des doses égales d'extraits.

L'Expression a pour but l'extraction des sucs (le plus souvent des sucs naturels, c.à.d. provenant des plantes ou parties de plantes fraîchement récoltées, partant de végétaux indigènes); il ne faut pas confondre les sucs avec la sève qui est à peu près la même dans tous les végétaux et ne varie qu'avec la composition du terrain; la sève n'est que la dissolution des pes minéraux que la plante a extraits de la terre, sels à base de potasse, de chaux, phosphates, &c..., elle s'épaissit et devient plus riche en matières albumineuses à mesure qu'elle s'éloigne de la racine. Les sucs au contraire renferment les pes particuliers que la plante a élaborés elle même, pes renfermés le plus souvent dans des organes particuliers, qui d'ailleurs varient d'une plante à une autre, qqfois même pour une seule & même plante d'un organe à un autre; ces sucs constituent la partie essentiellement active des substances végétales médicamenteuses.

On peut les diviser en sucs: 1°, gommeux; 2°, résineux; 3°, gommo-résineux, 4°, balsamiques, 5°, huileux fixes; 6° huileux volatils; 7°, aqueux. Commençons par les sucs aqueux; ce sont ceux dans lesquels les substances y renfermées sont si parfaitement dissoutes, qu'ils peuvent être regardés comme une solution des pes actifs de la plante. (On range qqfois, mais presque à tort, dans la classe des sucs aqueux les sucs laiteux qui devraient constituer une classe à part caractérisée par un état émulsif des principes huileux,

ou de principes analogues au Caoutchouc).

Les Sucs aqueux ont été subdivisés : 1°) en Sucs aqueux acides caractérisés par une réaction franchement acide due à un acide libre, acétique, malique, citrique, oxalique ou tartrique, ou à un sel acide, bitartrate ou bioxalate. Ils renferment en outre de la pectine, de l'acide pectique, des sels, du sucre, des matières azotées, extractives, gommeuses, colorantes, aromatiques, du tannin, &c.... Ils proviennent presque tous de fruits : (ainsi le fruit du Pommier sauvage ou la Pomme cultivée non mûre renferme de l'acide malique, le Citron, de l'acide citrique et un peu d'acide malique ; la groseille, des acides citrique & malique. le fruit du Nerprun, de l'acide tartrique (le suc de cette baie qui est vert avant que l'acide ne se soit développé par l'acte de la végétation, devient rouge à la maturité) ; la baie de l'Epine-Vinette, de l'acide malique ; la framboise, les acides citrique & malique), rarement de feuilles (oseilles). Les sucs acides ne pourront évidemment pas renfermer de sucre cristallisable, le sucre y contenu sera toujours du sucre de fruit.

Quarante & cinquième Leçon
Du 21. 5. 1867

2°) En Sucs sucrés ; cette seconde espèce de sucs aqueux ne doit pas toujours sa saveur sucrée à du sucre proprement dit, le sucre cristallisable ne se trouve que dans un petit nombre de plantes : canne à sucre, betteraves, érable, melon qui ne renferment pas d'acide libre. Comme exemples de sucs sucrés dus à des corps neutres autres que le sucre de Canne et possédant comme lui une saveur douce nous citrons la manne (mannite) le suc extrait de la racine de Réglisse (Glycyrrhizine). Les sucs sucrés proviennent en majeure partie des racines, qq fois des tiges. — 3°) Sucs aqueux mucilagineux qui renferment des principes très analogues à la Gomme et qui se trouvent surtout dans les plantes jeunes ; cependant il y a des plantes qui en renferment à toutes les époques de leur développement.

4°) En sucs antiscorbutiques qui renferment des huiles essentielles âcres, qui ne sont pas encore complètement connues, mais que l'on peut considérer comme présentant toutes la plus grande analogie avec celle que l'on trouve dans la moutarde noire, huiles riches en soufre ; citons comme plantes antiscorbutiques le cresson, le Cochlearia, le raifort.

(4°) 5°) En Sucs aqueux proprement dits qui ne renferment aucun principe acide, ni sucre, peu de gomme, peu d'Essence, ils contiennent de la chlorophylle en suspension, parfois qq fois des principes particuliers jouissant de propriétés spéciales (comme des alcaloïdes par exemple).

Quand il s'agit de préparer des Sucs d'herbes simples ou composés (par ex : des Sucs dépuratifs) on devra d'abord éliminer avec soin les parties altérées, fanées, corrompues, puis couper ou hacher, si cela est nécessaire, ce qui devra être exprimé, pulvériser le tout ou plutôt le piler, le contuser dans un mortier en marbre avec un pilon en bois, et enfin exprimer dans un linge ou ce qui vaut mieux dans une petite presse à main disposée de manière à pouvoir être fixée contre une table solide, par exemple. Toutes plantes ou parties de plantes qui renferment peu d'Eau de végétation, on fera bien d'y ajouter après division préalable 1/8 ou 1/10 d'Eau ; puis après avoir laissé macérer le tout ensemble pendant 10 à 15 minutes, broyer et exprimer dans un linge en coutil.

Dans toute expression il faut prendre différentes précautions que voici : 1°) il faut choisir la presse telle qu'elle ne puisse pas être attaquée par le suc à exprimer, c. à d : en bois pour les sucs acides ou riches en tannin ; 2°) il faut étendre la substance en couche parfaitement égale dans toute son étendue ; 3°) graduer la pression convenablement.

Pour ce qui est des Sucs à extraire des fruits, il s'agit de savoir à quelle époque de leur développement il faut les traiter : si l'on se propose d'obtenir un liquide très astringent en même temps que acide, ce qui est le cas pour le Suc de Pomme, on devra prendre non pas la Pomme cultivée, mais la Pomme sauvage et cela avant son entière maturité époque à laquelle ce fruit renferme peu ou point de sucre, et est très -

210/ riche en ppes astringents et en acide Malique. Pour certains fruits à suc acide en même temps que sucré, mais qui de plus à leur maturité complète deviennent très-riches en ppes mucilagineux (c'est le cas pour le fruit du Pyrus Cydonia ou Cognassier), on devra récolter le fruit avant son entière maturité, car si pour le coing par ex: on attend qu'il soit complètement mûr, le suc qu'on en retirera sera tellement visqueux à force de renfermer des ppes mucilagineux, qu'il sera impossible de le filtrer, même après lui avoir fait subir une fermentation prolongée au point de passer à la production d'acides acétique & lactique. on partira donc du fruit non complètement mûr, on commencera par le frotter avec un linge rude pour enlever la totalité du duvet (qui retiendrait une quantité considérable de suc); on éliminera ensuite les cloisons & pépins qui sont tous deux extrêmement mucilagineux, puis on rape le fruit coupé en tranches, on le mélange à de la paille hachée préalablement lavée & séchée et on soumet le mélange à l'action de la presse; le liquide obtenu à l'aide de ces précautions sera complètement clair après quelques jours de repos et commencement de fermentation dans un endroit frais. — Au contraire les Citrons & les oranges doivent être autant que possible à un état de maturité complète (s'il on ne se trouve pas à une trop grande distance des lieux de production); on enlève le zeste et la partie blanche sous-jacente qui est très-mucilagineuse, on déchire ensuite à la main le parenchyme intérieur et on exprime dans un linge blanc, en ayant soin de ne pas laisser séjourner le suc avec les pepins qui sont très-amers et dont l'amertume est soluble dans l'Eau (Le mot Orange pour le dire en passant vient d'un mot Sanscrit qui veut dire Délices des Eléphants). — Pour les baies et les fruits qui ont des râfles, comme ces dernières sont fort riches en ppes astringents, on fait bien de les éliminer, pour ne pas introduire dans le suc un ppe que le plus souvent le médecin n'entend pas y avoir. de même pour les fruits à noyau, avant de les écraser et de les exprimer, on devra éliminer le noyau pour ne pas introduire de CyH et de l'Essence d'amandes amères dans le produit de l'expression. — Dans la plupart des cas (groseilles, framboises, mûres, baies de berberis, de sureau, d'yèble, de nerprun) on devra partir du fruit mûr (cependant la mûre est très-mucilagineuse à sa maturité complète), enlever les queues, les pédoncules, les rafles, écraser le fruit à la main sur un tamis en crin ou sur un linge pour séparer les pellicules, membranes, semences, &c, et exprimer le résidu; de cette manière on obtient le suc le plus aromatique, le plus agréable comme saveur. Qqfois pour ces fruits énumérés ci-dessus, on les chauffe dans une marmite ou une bassine en cuivre ou en argent en les remuant constamment; dans ces conditions le suc renfermé dans les cellules du fruit se dilate fait éclater l'enveloppe et devient ainsi libre; on obtient ainsi un suc bien plus coloré, peu chargé de ppes mucilagineux, mais nécessairement moins aromatique, plus coloré parce qu'ayant ainsi soumis le fruit à l'action de la chaleur, on soumet toute la masse à une fermentation alcoolique commençante dans un endroit frais, et que l'alcool ainsi produit dissout la matière colorante en plus forte proportion. —

Le liquide exprimé n'est jamais clair et limpide et contient toujours en suspension de la chlorophylle, des débris de ffles, de tiges, de membranes; il faut donc qu'il subisse une Epuration; qques sucs se dépurent par simple repos et filtration, d'autres par coagulation à l'aide de la chaleur de l'albumine qu'ils contiennent et filtration, d'autres enfin par fermentation puis filtration. — Il est évident que s'il on tient à conserver le suc dans toute son intégrité, le premier procédé sera le seul rationnel, le seul recommandable, ainsi dépuré le suc conservera toujours une teinte plus ou moins verdâtre. Car quoiqu'on en dise pour les sucs ne renfermant pas d'acide libre et dont on écarte par coagulation à l'aide de la chaleur l'albumine et la chlorophylle, il est évident que l'albumine entraînera avec elle une bonne portion des ppes actifs outre la chlorophylle, et que si l'élimination par la filtration subséquente de l'albumine en tant que matière azotée fermentescible est une garantie de conservation pour le suc ainsi dépuré, ce dernier est cependant loin de représenter la totalité des ppes actifs de la plante exprimée; de plus sous l'influence de la chaleur il peut se produire entre les ppes en présence dans le suc des réactions plus ou moins complexes qui peuvent entraîner une modification complète du suc en question. Ce qui prouve que l'Epuration par coagulation à l'aide de la chaleur des sucs naturels n'est pas toute à l'avantage de ces derniers en tant que médicament, c'est que par évaporation pure & simple de ces sucs ainsi dépurés

on obtient des Extraits bien moins actifs que ceux obtenus en mélangeant au produit de l'Évaporation la partie séparée par filtration après Coagulation, c.à.d. l'albumine et la chlorophylle imprégnées de ppes actifs (c'est ce qui a lieu surtout pour les plantes narcotiques). — Pour les Sucs qui renferment de l'acide libre, on les dépure aussi par Coagulation, mais sans le Concours de la chaleur, par simple Repos. — Enfin pour les Sucs acides et sucrés renfermant de la pectine ou des matières mucilagineuses, on leur fait subir un Commencement de fermentation alcoolique dans un lieu frais dont la tempre ne doit pas dépasser 18 à 20°; dans ce cas c'est grâce à la présence des matières albumineuses que la fermentation alcoolique s'établit, aussi certains fruits ne renfermant pas de ces ppes azotés protéiques ne peuvent pas être dépurés de cette manière, c'est le cas pour les groseilles dont le suc n'entre pas directement en fermentation; pour pouvoir le dépurer par ce procédé, il faut mélanger les groseilles avec 1/10 de merises dont la matière albumineuse ne tardera pas à déterminer ce commencement de fermentation indispensable pour que l'Épuration ait lieu et pour que la filtration soit possible. Le résultat de cette fermentation est en effet la séparation de toutes les impuretés ainsi que de tous les ppes dont la présence rendrait la Conservation du suc fort difficile sous forme d'Écume assez dense, agglomérée et facile à séparer par filtration et l'on obtient comme produit un suc clair & limpide. Cette fermentation a encore un autre but c'est la séparation de la pectine; car sans elle on obtiendrait ensuite avec le sucre une gelée & non un sirop; il faut mettre le suc à fermenter dans un endroit frais pour que la fermentation ne soit pas trop tumultueuse et n'aille pas jusqu'à transformer une certaine portion de l'alcool formé aux dépens du sucre en acide acétique ou même lactique, (qui d'ailleurs peuvent même se produire à basse tempéres si l'on n'arrête pas à temps la fermentation). Ainsi préparés ces sucs peuvent se conserver pendant un temps relativement assez long. Les sucs aqueux & antiscorbutiques au contraire se gâtent très rapidement et ne peuvent être conservés, il faut les transformer en sirops ou en extraits; pour en précipiter l'albumine, on y ajoute de l'Alcool.

La Conservation des Sucs exige des soins particuliers; car si les Sucs de citrons ou d'oranges convenablement épurés se conservent pour ainsi dire indéfiniment, il n'en est pas de même de la plupart des autres et particulièrement de ceux de groseilles, de mûres, de framboises qui sont assez altérables; pour les conserver, sans altérer leur couleur on enfermait autrefois le suc bien épuré dans des bouteilles bien sèches qu'on remplissait jusqu'à 0.03 ou 0.04 de l'extrémité du goulot, le recouvrant ensuite d'une couche d'huile d'œillette (l'huile d'olives rancissant rapidement doit être rejetée pour cet usage) destinée à intercepter complètement le contact de l'air atmosphérique. Un autre moyen consistait à boucher le col de la bouteille avec du caoutchouc ou du coton, l'air filtré n'altérant pas les substances organiques. Mais tous ces procédés ne valent pas sans contredit celui d'Appert; il consiste à mettre le suc dans des bouteilles bien solides de manière à les remplir complètement, les soumettant ensuite à l'action d'un bain d'eau bouillante pendant 1 à 2 heures ou même davantage suivant la nature du suc, les bouchant ensuite hermétiquement et goudronnant. Les sucs ainsi préparés peuvent se conserver plusieurs années; c'est qu'en effet, comme l'ont démontré les nombreuses expériences de M. Pasteur, l'action prolongée d'une température fixe entre 60° & 100° tue les germes d'êtres microscopiques qui peuvent exister dans le suc en question, les rendent incapables de germer plus tard, de se développer et de reproduire ainsi ces petits mycodermes dont la présence est indispensable pour qu'il y ait fermentation & par suite altération.

On a aussi proposé comme agent conservateur l'acide SO_2 (ou les Sulfites) qui doit

annihiler les propriétés fermentescibles du suc végétal; mais outre que cet agent ne peut être employé que pour un nombre restreint de sucs, à cause de son action décolorante (qui en rend l'emploi complètement impossible quand il s'agit de sucs colorés, et c'est le cas de la plupart des sucs aqueux & acides extraits des fruits), il leur communique de plus son odeur peu agréable, ce qui est un inconvénient grave.

Quarante-sixième Leçon. 23.5.67

Revenons un instant sur les différents procédés d'Expression employés en pharmacie: nous avons vu que l'expression avait pour but la séparation des liquides d'avec les matières solides qui en sont imprégnées, et que quand il s'agissait d'exprimer des substances de peu de valeur ou de petites quantités seulement on se contentait de faire cette opération à la main, par torsion dans un linge suffisamment résistant et à mailles plus ou moins fines; mais quand on agit sur des masses un peu considérables, et que d'ailleurs l'on tient à avoir un rendement plus avantageux, une expression plus complète, on devra employer des moyens Mécaniques: les presses qui fournissent l'expression la plus complète sont sans contredit les Presses Hydrauliques, on les emploie avec avantage quand il s'agit de comprimer fortement et de réduire à un petit volume des substances végétales sèches dans l'intérêt de leur conservation et pour faciliter le transport, (c'est le cas pour le foin, substance encombrante et supportant en outre difficilement les transports sur mer, s'altérant assez rapidement sous l'influence de l'air humide et surtout de l'air saturé de matières salines, et que l'on est parvenu à réduire, à l'aide de puissantes presses hydrauliques, à tel point que sa densité égale celle du bois); mais on ne les emploie que rarement en pharmacie, et cela seulement dans le cas de grandes exploitations, d'ailleurs dans un grand nombre de cas des moyens aussi puissants ne laissent pas que de présenter des inconvénients, ainsi quand il s'agit d'exprimer des corps gras, & surtout des huiles végétales, on entraîne d'autant de plus de matières mucilagineuses, albumineuses, colorantes & autres que la force mécanique employée est plus puissante, et partant on obtient une huile d'autant plus altérable et d'une conservation plus difficile, cela est surtout le cas pour l'huile d'Amandes. De même les presses à plaques verticales sont peu employées dans nos officines; on y donne la préférence aux presses à vis & à plaques horizontales, voici la description de la presse employée ord^t toutes les fois qu'il s'agit d'exprimer des sucs aqueux par ex: 2 montants verticaux supportent à leur partie supérieure un montant horizontal solidement établi ou chapeau au centre duquel passe une vis en bois, ou ce qui vaut mieux comme étant plus solide, en acier; à la partie supérieure de la vis s'adapte un levier de la longueur de laquelle dépend la puissance de la vis, son extrémité inférieure correspond au centre d'une plaque horizontale qui vient s'adapter exactement dans une boîte circulaire ou rectangulaire et au dessous de laquelle on dispose au fond de cette boîte dans une toile en coutil la substance à exprimer; le fond de la boîte sur lequel repose le gâteau est muni à son périmètre d'une rainure ou rigole aboutissant à l'ouverture latérale par laquelle s'écoule le produit de l'Expression; cette rainure permet au liquide de s'écouler à mesure qu'il se sépare de la matière en imprégnée sous l'influence de la pression; sans cette rainure le liquide ne pourrait pas s'écouler et comme il n'est pas compressible il déborderait et recouvrirait la plaque supérieure ou ce qui serait bien pis il ferait crever la toile contenant la matière à exprimer; au lieu de cette disposition ou rigole on emploie souvent celle que voici: la matière à exprimer repose sur une plaque trouée et maintenue à une certaine distance au dessus du fond de la boîte, dans ce cas ce fond est plan et légt incliné vers le bec, de cette façon le liquide exprimé s'écoule au fur & à mesure à travers les ouvertures de la plaque inférieure arrive ainsi au fond de la boîte et delà s'écoule dans le récipient.

Pour exprimer des huiles grasses, la boîte dont le fond reçoit la substance à exprimer est entourée d'une seconde boîte concentrique à la première et l'enveloppant en entier au moins par sa partie inférieure; le fond de cette boîte extérieure est placé à une certaine distance au dessous du fond percé de trous de la boîte intérieure et communique avec le récipient au moyen d'un bec latéral inférieur, enfin les parois de la boîte intérieure sont ou bien également percées de trous ou ce qui vaut mieux percés de rainures verticales, disposition très favorable à l'écoulement régulier du corps au fur & à mesure de son expression. — Quelle que soit la substance que l'on se propose d'exprimer, on devra disposer la matière en une couche également épaisse en tous ses points, se garder surtout de mettre plus de matière sur les bords qu'au centre; il vaut même mieux

rendre le gâteau plus épais au centre que sur les bords, en faisant l'inverse on risquerait de fausser la vis et de la mettre bientôt hors de service ; de plus on devra, et cette précaution est toute à l'avantage et de l'opérateur (qu'elle préserve d'accidents possibles) et de l'opération dont elle garantit la réussite, faire avancer la vis lentement et d'une manière égale, l'expression doit être graduée & conduite avec modération.

Il est des cas où l'expression demande à être faite à une certaine température plus ou moins supérieure à la température ordinaire, c'est le cas pour les huiles concrètes comme le beurre de Cacao, de muscade, l'huile de baies de Laurier ; dans ces cas on arrive au résultat désiré ou bien en chauffant les plaques à l'eau bouillante un peu avant l'expression et les remplaçant au besoin par des plaques de rechange également chauffées, si les premières viennent à se refroidir avant que l'expression ne soit terminée, ou ce qui vaut mieux en se servant de plaques creuses (à parois suffisamment solides) remplies d'eau bouillante et que l'on maintiennent pendant assez longtemps à la température voulue.

Inutile de dire que l'expression à chaud ne devra être employée que quand on peut le faire sans altérer le produit de l'expression et même dans certains cas sans modifier la nature du tourteau (si on se propose de faire servir ce dernier à certaines préparations) ; ainsi l'expression à chaud sera rejetée par ex : pour l'extraction de l'huile des amandes amères, (huile qui, obtenue dans de bonnes conditions, est en tout analogue à celle d'amandes douces), car le résidu de l'expression doit être utilisé pour la préparation de l'Eau d'Amandes amères, or si l'on exprime à chaud, on détermine la coagulation de l'Emulsine ou Synaptase qui devient ainsi impropre à produire la fermentation de l'amygdaline et son dédoublement en HCy, hydrure de benzoïle, &c.

De même pour l'huile de Ricin ; l'enveloppe de la semence de Ricin renferme en effet une matière résineuse et un type sui generis qu'un chimiste anglais a démontré être un corps analogue à l'amygdaline, c. à d. qui sous l'influence d'un ferment inconnu se démolit et donne parmi les produits de sa destruction un type émétocathartique ; or si l'on exprime à chaud, on détermine la même démolition et par suite l'huile entraîne en dissolution des proportions notables de ce corps émétocathartique ce qui constitue un grand inconvénient pour l'emploi de ce médicament qualifié ordt de purgatif doux.

Ajoutons que quand on a à exprimer des semences à huile grasse avec une presse ordinaire, on doit avoir soin d'arranger le gâteau en sorte qu'il ne touche pas les bords de la boîte, il doit toujours y avoir un espace vide entre la matière à exprimer et les parois de la boîte afin que le produit de l'expression puisse se dégager facilement ; enfin c'est surtout pour les huiles grasses et en particulier pour l'huile visqueuse par excellence (l'huile de ricin) que l'expression lente et graduée est une précaution indispensable si l'on ne tient pas à faire crever les sacs.

Les corps gras d'origine animale ont à peu de chose près la même composition que les Huiles végétales ; seulement les premiers sont localisés dans des cellules ou membranes spéciales d'où on peut les extraire presque immédiatement complètement pures, tandis que les secondes sont toujours accompagnées de matières muqueuses, mucilagineuses, colorantes, albumineuses &c qui les accompagnent lors de leur extraction en plus ou moins forte proportion et dont il s'agit de les purifier. Les Huiles d'Origine végétale ou Sucs huileux fixes se rencontrent ordt dans les semences, rarement dans les fruits, plus rart encore dans les racines, ils présentent une consistance des plus variables (huiles, beurres, suifs, cires, &c) leur état de fluidité relative doit naturellt modifier le mode d'extraction ; il faut d'abord broyer les semences au moulin, puis les enfermer dans des sacs en crins ou tricotés et les soumettre à l'action de la presse ; il va sans dire que la

214) presse ne doit pas être en cuivre, car l'huile par un contact un peu prolongé, dissoudrait du cuivre, se colorerait en vert, et serait par suite à rejeter; elle ne doit pas non plus être en bois, qui s'imprègnerait d'huile laquelle en rancissant donnerait à la presse une odeur désagréable, se communiquant ensuite aux substances qu'on exprimerait plus tard avec ce même instrument. Voici comme exemples l'extraction de quelques huiles:

Huile d'amandes douces. On commence par trier les amandes en rejetant celles qui sont brisées ou altérées, puis on a soin d'enlever la poussière brunâtre dont elles sont toujours recouvertes et dans ce but on les frotte surun tamis ou dans un linge un peu rude; il est inutile d'en enlever l'épiderme, cette opération pourrait même avoir de graves inconvénients, et en effet pour détacher l'enveloppe de la semence, on a l'habitude de tremper les amandes dans l'eau bouillante, ce qui prédispose énormément l'huile à rancir. Les amandes débarrassées de la poussière qui les recouvrait sont ensuite broyées au moulin introduites dans des sacs et soumises à une expression lente et graduée; les tourteaux sont broyés de nouveau, chauffés au bain-marie à 40° environ dans un vase en étain puis soumis à une nouvelle expression; l'expression ne doit pas se faire à chaud ni avec une presse trop puissante, car une huile d'amande exprimée à chaud est très altérable, et il en est de même quand par suite d'une expression trop consciencieuse l'huile a entraîné une proportion considérable de matières étrangères des plus favorables à son altération. L'huile ainsi obtenue est mise à reposer dans un lieu frais, dans ces conditions les matières albumineuses se contractent et la filtration devient possible; il faut avoir soin de bien dessécher le papier à filtrer ainsi que les bouteilles dans lesquelles on veut la conserver; car elle filtre beaucoup plus rapidement à travers un papier complètement sec, depuis la présence des moindres quantités d'eau (provenant soit du filtre soit de la bouteille) est des plus contraires à la conservation de cette huile qui devient rance très rapidement sous l'influence de la moindre trace d'humidité et dès lors impropre aux applications thérapeutiques (car une huile rance serait bien loin d'agir comme émolliente).

Huile de Ricin. Les semences de Ricin de France sont plus avantageuses que celles d'Algérie pour l'extraction de l'huile de Ricin; car quoique moins volumineuses que celles d'Algérie elles fournissent cependant à poids égaux un rendement plus considérable, de plus le produit obtenu ne présente pas de saveur désagréable. 1 Kilo d'amandes mondées (Ricin de France) donnent 374 grs d'huile, tandis que le même poids de Ricin d'Algérie (dont la semence est 3 fois plus grosse que la précédente), n'en fournit que 304 grs; cette différence dans le rendement est due à ce que le ricin d'Algérie est très spongieux et les tourteaux résultant de leur expression retiennent une bien plus forte proportion d'huile interposée. Quoiqu'il en soit les semences préalablement épluchées sont broyées au moulin et exprimées très lentement (et sans le concours de la chaleur) on la laisse déposer dans un lieu frais et on la filtre également à froid en prenant les mêmes précautions que ci-dessus pour éviter l'introduction de l'humidité dans l'huile obtenue.

Ainsi préparée l'huile de Ricin est loin de présenter l'activité de l'huile anglaise, l'huile de Ricin anglaise est brune et purge à une dose 4 fois plus faible que l'huile blanche de France.

Beurre de Cacao. On choisit pour cette extraction des semences de Cacao des îles et non terrés, car les Cacaos terrés sont plus estimés pour la fabrication du chocolat, ils n'en donnent pas moins un rendement peu faible en corps gras. Les Cacaos renferment une proportion théorique de 50 à 55% de beurre, mais on n'en retire jamais une proportion aussi considérable dans la pratique ordinaire; il faudrait pour cela des presses fort puissantes dont l'emploi d'ailleurs ne serait pas des plus favorables à la conservation du produit obtenu à cause de la forte proportion de matières albumineuses, colorantes et autres qui seraient nécessairement entraînées par le produit de l'expression.

On commence par débarrasser les Cacaos de leurs enveloppes extérieures; dans ce but on les soumet à une légère torréfaction dans une bassine en tôle, torréfaction qu'on arrête au moment où les enveloppes se laissent briser sous les doigts (si on la poussait plus loin ce serait au détriment du corps gras qui prendrait une saveur désagréable); on sépare ensuite à l'aide d'un crible les enveloppes devenues friables, on broie les semences

dans un mortier en fer chauffé à l'Eau bouillante, ou dans une bassine en fonte suffisamment résistante (chauffés à l'aide de quelques charbons ou ce qui vaut mieux au bain-marie à l'Eau bouillante) et à l'aide d'un pilon à large base; on y ajoute environ 20% d'Eau, on en fait une pâte que l'on maintient au bain-marie pendant 10 à 15 minutes et que l'on exprime ensuite à chaud; le produit de l'expression est mis à fondre au bain-marie et filtré au filtre Plantamour ou dans des Entonnoirs à doubles parois et chauffés à l'Eau bouillante.

Quarante-Septième Leçon. 28. 5. 67.

On se servira du même procédé pour l'extraction du Beurre de Muscade et de l'Huile de Laurier. Quant à l'Huile de Croton, le pharmacien qui tient à livrer à ses Clients un médicament pouvant rendre des services réels et produire des effets constants devra toujours la préparer lui-même & apporter la plus grande attention, les plus grands soins à cette préparation: les opérations nécessaires pour cette préparation demandent certaines précautions toutes dans l'intérêt de l'Opérateur: ainsi elles devront toujours être faites à l'air libre et non dans un local fermé; et l'opérateur doit surtout avoir soin de ne pas porter la main qui a manipulé ces Semences si actives ni à la bouche, ni au nez, ni aux yeux à moins de l'avoir lavée au savon ou au CO^2NaO, de peur de provoquer des inflammations souvent assez graves. On commence par trier les semences, au commerce à la main afin de séparer les Ricins qui s'y trouvent souvent mélangés ainsi que les Semences avariées ou piquées par les insectes; on brise ensuite les Enveloppes qui sont assez résistantes (et qui agissant comme Corps inerte pendant l'Expression retiendraient une bonne partie d'huile grasse en pure perte) et que l'on enlève; 1 Kilo de semences fournit un peu au-delà de 500 gr: d'amandes, que l'on broie au moulin, et que l'on soumet ensuite, renfermées dans un sac de Coutil, à l'action d'une presse maniée avec toutes les précautions indiquées et dont les plaques sont chauffées à l'Eau bouillante; les tourteaux retiennent comme toujours 15 à 20% de Corps gras, or ici quand il s'agit d'un produit aussi actif que l'huile de Croton, il ne faut rien perdre, aussi épuise-t-on ces tourteaux préalablement pulvérisés grossièrement par 2 fois leur poids d'alcool à 80°, en chauffant le tout ensemble au bain marie à 50° ou 60° pendant 12 à 15 min: si on employait de l'alcool éthéré, l'Epuisement des tourteaux serait sans contredit plus complet, mais aussi le produit obtenu serait moins actif, l'alcool seul ne dissolvant que l'huile active et ne dissolvant pas l'huile grasse proprement dite (qui est plus ou moins inerte). La solution alcoolique est ensuite distillée au bain-marie dans une Cornue munie de son récipient, et le résidu de cette distillation, (liquide présentant tout à fait la couleur du vin de Malaga cuit) est réuni au produit de l'Expression (couleur du vin de Malaga non cuit); ce mélange est ensuite exposé pendant 8 à 10 jours à la température de la Cave et, on filtre ensuite à travers un filtre bien desséché dans un flacon également sec pour séparer les matières membraneuses & albumineuses qui se sont contractées par le refroidissement).

Corps gras d'origine animale.

1°) Huile d'Oeufs. a) Procédé du Codex: on triture le nombre de jaunes voulus dans une Capsule en porcelaine en chauffant au bain-marie et on continue l'Evaporation jusqu'à ce que par refroidissement on obtienne un produit donnant entre les doigts une exsudation d'huile grasse; à ce moment on réunit le produit de l'Evaporation dans un petit sac et on exprime entre 2 plaques chauffées à l'Eau bouillante; le produit de l'expression reçu dans un flacon bien bouché est mis à déposer pendant 15 jours à la cave puis on filtre, et comme c'est un Corps gras des plus altérables, on le conserve dans des flacons bien bouchés et assez petits pour qu'un flacon ne reste pas longtemps en perce; cette huile est d'autant plus altérable qu'elle a subi plus longtemps l'action combinée de l'air et de la chaleur, elle demande donc à être soustraite parfaitement au contact de l'air.

2° procédé. On triture dans un mortier les jaunes aussi exactement débarrassés que

 possible du blanc avec une quantité suffisante d'Eau froide pour faire une espèce d'Emulsion, on ajoute ensuite au mélange ainsi fait et introduit dans un flacon le 1/4 de son poids d'Ether, on bouche et on agite de temps en temps; l'Ether dissout peu à peu la totalité de l'huile grasse contenue dans notre Emulsion, après un contact de 48 h. les on décante la solution éthérée et on l'évapore au bain-marie, on doit employer dans ce but de l'Ether rectifié, car l'Ether commercial est préparé avec l'alcool retiré des betteraves ou de la garance retient toujours un pp. odorant fort désagréable qui dans le cas présent reste dans le résidu de l'Evaporation et en rend l'usage presque dégoûtant, pour chasser les dernières traces d'éther ont retenues par le corps gras, on ajoute vers la fin un peu d'alcool bon goût, dont les vapeurs entraîneront les dernières traces d'Ether et laisseront comme résidu final de l'huile d'œufs pure. On peut aussi traiter le produit de l'Evaporation des jaunes d'Oeufs par l'Ether puis évaporer la solution Ethérée.

Axonge. Ce que nous dirons de l'axonge s'appliquera aussi au Suif de bœuf ou de mouton, à la moelle & autres graisses animales: la matière grasse considérée dans la panne de porc y existe renfermée dans des cellules spéciales qu'il faut briser d'une façon ou d'une autre pour mettre en liberté le corps gras; de plus ce système de cellules est enveloppé de membranes plus ou moins résistantes dont il faut commencer par débarrasser la panne, après l'avoir lavée à l'Eau pour la débarrasser de matières sanguinolentes qui la salissent souvent; on coupe ensuite la panne à l'aide d'un couteau, on contuse les morceaux autant que possible dans un mortier pour briser en partie les cellules et rendre l'action ultérieure du feu plus facile et partant moins prolongée (cela dans l'intérêt de la conservation du produit); on chauffe ensuite à feu nu doux suivant mieux au bain-marie, en présence d'une quantité suffisante d'Eau; quand sous l'influence de la chaleur les cellules se sont toutes brisées et que l'exsudation du corps gras est jugée complète, on jette sur toile, et on exprime en se servant de plaques chauffées; la graisse surnage l'Eau, et par refroidissement forme une croûte presque solide qu'il suffit de percer pour faire écouler le liquide aqueux. On fait ensuite fondre de nouveau la graisse au bain-marie, puis on l'agite constamment jusqu'à refroidissement complet; car par refroidissement pur et simple on arriverait à un produit manquant d'homogénéité, produit grenu, ce qui est dû à une liquation partielle; en effet par le repos et le refroidissement lent, il se forme comme une cristallisation plus ou moins complète du corps gras solide au sein du corps gras liquide oléine, on arrive ainsi à une séparation du corps gras en 2 couches, et l'oléine ainsi séparée présente une altérabilité beaucoup plus grande que quand elle est répartie avec homogénéité dans la masse totale, le produit est donc non seulement d'une apparence peu favorable, mais encore d'une conservation difficile. D'ailleurs quelques soins qu'on mette à l'extraction de l'Axonge elle ne se conserve pas longtemps; cependant on arrive à obtenir un produit se conservant parfaitement pendant 1 an et même plus en incorporant à la graisse refroidie et par trituration de 1 à 2 millièmes de benjoin en poudre fine, ou encore en faisant infuser quelque temps au printemps dans la graisse fondue au bain-marie des bourgeons frais de peuplier, dont le pp. résineux & balsamique tout en communiquant à l'axonge une odeur assez agréable, la préserve pendant assez longtemps contre le rancissement. — Pour déchirer les cellules et faciliter l'exsudation du corps gras y renfermé, on emploie aujourd'hui dans l'extraction en grand des procédés qu'on pourrait qualifier de chimiques, mais que l'on ne devra jamais employer quand il s'agit de préparer des corps gras purs comme le doivent être ceux du pharmacien. Ainsi les uns font intervenir le SO^3HO dans la proportion de 2 à 3 gr. par kilos de matière première (l'acide contractant la membrane cellulaire, et la chaleur dilatant le corps gras y contenu, effets contraires qui s'ajoutent pour déterminer la rupture de la cellule et la mise en liberté du corps gras); les autres emploient de l'alun (1 à 1/2 %₀) dont l'action sur la cellule est comparable à celle du SO^3HO; & d'autres enfin (et c'est le procédé le plus employé aujourd'hui dans l'industrie & en grand) font intervenir la potasse caustique en solution étendue (1 à 2 %) qui agit comme dissolvant et supprime pour ainsi dire la membrane cellulaire; ce procédé fournit à la vérité un fort beau produit; mais il n'en est pas moins vrai que, quelque peu concentrée que soit la solution caustique, il y a toujours attaque du corps gras et commencement de saponification; le produit n'est donc pas à proprement parler un corps gras chimiquement pur.

Huiles de Poisson. Dans les localités où le pharmacien est à même de se procurer

la matière première (foie de morue, foie de raie, foie de squale) dans un Conetat de Conservation, il fera bien de préparer ces huiles lui même, il sera ainsi matériellement sûr d'avoir des produits de bonne qualité et à l'abri de toute sophistication. Pour extraire ces huiles on part des foies frais et sains que l'on commence par laver à l'eau fraîche pour enlever les corps sanguinolents; on enlève ensuite avec soin la membrane qui les enveloppe, on les coupe en petits morceaux et on les chauffe en présence de l'eau dans une capsule en tôle étamée, en porcelaine ou même en argent, et au bain-marie d'eau bouillante, on continue de chauffer jusqu'à ce que l'huile surnage, puis on exprime avec plaques chauffées, on laisse reposer le produit de l'expression dans un lieu frais, et on filtre au papier. L'huile de Raie présente de nombreux avantages sur l'huile de morue, et d'abord elle est plus riche en I et en Ph (pps auxquels ces huiles de poissons paraissent devoir leurs propriétés), de plus elle est moins désagréable à prendre surtout pour les enfants, elle possède en effet une saveur qui se rapproche assez du goût des sardines; malheureusement il n'y a que 3 espèces de raie qui puissent servir à l'extraction de l'huile médicinale de foie de Raie (tandis que toutes les variétés de Morue sont utilisées pour la préparation de l'huile de foie de Morue), et de plus les foies de Raie sont beaucoup moins volumineux que ceux de Morue.

Pour les Pharmaciens auxquels leur position géographique ne permet point de préparer eux-mêmes leurs huiles de poisson, ils doivent au moins pouvoir reconnaître l'identité des huiles fournies par la droguerie et leur état de pureté; or les distinctions à établir entre les 3 huiles ci-dessus indiquées ne sont pas des plus précises, surtout en ce qui concerne l'huile de foie de squale; cependant on prétend que cette dernière qui d'ailleurs est ordt un peu trouble fournit avec SO^3HO ordinaire une teinte violacée mais très fugace et passant rapidement au brun, tandis que les huiles de Raie et de Morue donnent immédiatement avec cet acide une coloration brune dont la teinte n'est guère différente pour ces deux huiles. Voici cependant quelques caractères assez précis qui peuvent servir à distinguer l'huile de raie d'avec l'huile de Morue: la première en effet est soluble en toutes proportions dans l'Ether tout comme la 2de, mais la 1ère est également soluble à froid dans l'alcool qui dissout à peine 2 à 3% de son poids de la 2de. De plus avec quelques soins que l'huile de Morue ait été préparée, elle présente toujours une réaction franchement acide (cette acidité faible pour les huiles de 1ère qualité devient d'autant plus forte que la tempre d'extraction a été plus élevé, et que les foies ont été moins sains), l'huile de Raie ne présente jamais d'acidité sensible. Enfin un courant de Cl ne donne presque aucune action avec l'huile de raie, avec l'huile de morue au contraire un trouble très manifeste suivi de coloration brune.

Le Ph: existe dans les huiles de foie de poissons sous deux états; une partie s'y trouve à l'état de $PO^5\,3HO$ ou de phosphate, une autre partie à l'état de Ph libre ou de combinaison phosphorée organique: et en effet si on dose par les procédés ordinaires l'acide phosphorique libre ou combiné existant dans une huile de Morue par exemple, on arrive à une proportion d'acide phosphorique beaucoup plus faible que si l'on commence d'abord par oxyder l'huile de Morue par $NO^5\,HO$, de manière à transformer en PhO^5 tout le Ph y contenu (à quelque état que ce soit) pour rechercher ensuite & doser l'acide phosphorique contenu dans les produits de cette oxydation.

Certains chimistes n'ont jamais trouvé ni I ni Br dans les huiles de Morue ou de Raie; cela tient au procédé défectueux d'analyse dont ils se sont servis, peut-être à ce que dans le cours des opérations auxquels ils ont soumis l'huile à expérimenter, ils ont transformé l'I et le Br y contenus en pps volatils qui se seront ensuite

dégagés sous l'influence de la chaleur et auront passés inaperçus; voici un procédé à l'aide duquel on pourra sûrement retrouver l'iode ou le Br^3 dans une huile de ce genre; il suffit de saponifier complètement un poids donné d'huile à examiner jusqu'à solubilité complète; on évapore ensuite le tout au bain-marie à siccité complète et on finit par incinérer le produit desséché de manière à détruire complètement la matière organique; reste une masse charbonneuse renfermant toute la potasse du savon à l'état de $CO^2 KO$ insoluble dans l'alcool, plus de $KO HO$ en excès et l'iode et le Br à l'état de sels alcalins; on reprend donc le résidu de la calcination par de l'alcool qui dissout et $KO.HO$ et KI et KBr, on évapore avec la dissolution alcoolique le résidu dissous dans de l'eau, on sature exactement l'excès de $KO.HO$ par HCl et dans cette solution ainsi neutralisée on recherche par les moyens ordinaires la présence de l'iode et du Brome.

Passons maintenant aux <u>Sucs Artificiels</u>. quand il s'agit d'extraire les ppes actifs des substances que le commerce nous fournit à l'état de dessiccation complète, il nous faut avoir recours à l'action des Dissolvants; le choix du dissolvant dépend des ppes qu'on veut extraire; l'extraction se fait à chaud ou à froid selon que la matière à extraire est fixe ou volatile, soluble ou insoluble à une température plus ou moins élevée, altérable ou non, suivant aussi que le véhicule lui-même est ou non sujet à s'altérer, se décomposer ou se volatiliser sous l'influence de la chaleur. — Parmi les dissolvants les uns ne changent rien aux propriétés thérapeutiques de la substance, tels sont l'Eau, la Gomme, l'amidon, le sucre, le miel, les huiles grasses, la glycérine (parmi ces corps un certain nombre à vrai dire ne sont pas des dissolvants proprement dits, mais seulement des Excipients, c.à.d. que, solides ou liquides, ils ne font que maintenir en suspension d'une façon plus ou moins homogène les substances médicamenteuses ou les ppes actifs en retirés); les autres joignent leurs propriétés à celles que la substance possède déjà par elle-même, ainsi l'alcool, l'Ether, le Vinaigre, la Bière, certaines huiles volatiles, certains acides soit végétaux soit minéraux.

Quarante & huitième Leçon du $4^5.6.67$

L'Eau est le grand dissolvant par excellence; il dissout plus ou moins la majeure partie des sels à acides organiques (benzoates, citrates, malates, tartrates, succinates), des sels à base organique (& surtout les acétates de ces bases), les ppes immédiats tels que la plupart des tannins, l'urée, la mannite, la Gomme, toutes les espèces de sucres. D'autre part des ppes qui à l'état dépuré complète seraient complètement insolubles dans l'Eau, s'y dissolvent 99 fois ou plutôt s'y maintiennent en complète suspension à la faveur d'autres ppes; ainsi certaines racines renferment des ppes résineux associés à des substances amylacées, soumises à la décoction avec de l'Eau l'amidon se modifie, devient Empois à la faveur duquel le ppe résineux entre quasiment en dissolution complète, c'est le cas pour la Racine de Jalap; dans les flles de Séné le ppe actif réel est la Cathartine, mais à côté de ce ppe simplement purgatif se trouve un ppe résineux drastique produisant de violentes coliques; or quand on épuise le Séné par de l'Eau à froid, on dissout simplement la Cathartine, tandis que si on le met à bouillir avec ce dissolvant, le ppe résineux vient à se dissoudre également à la faveur de la Cathartine, et le médicament ainsi obtenu présente des inconvénients réels au point de vue de ses effets physiologiques.

L'Alcool jouit d'un pouvoir Dissolvant plus restreint que l'Eau, cependant l'on peut dire en règle générale que la plupart des sels très solubles dans l'Eau sont aussi à qques exceptions près solubles dans l'Alcool. L'alcool dissout les alcaloïdes végétaux, les chlorures inorganiques (et surtout les Perchlorures, comme Fe^2Cl^3, $SnCl^2$, $HgCl$), le sulfate ferrique (le $SO^3.FeO$ y est insoluble), un grand nombre de matières colorantes, les matières astringentes en général, un petit nombre d'huiles fixes (celles de ricin, de croton), la majeure partie de nos huiles fixes sont presque insolubles dans l'Alcool froid.

Encore plus limité est le pouvoir dissolvant de l'Ether, cependant on peut poser en règle générale qu'il dissout la plupart des composés minéraux très solubles dans l'alcool; il dissout les Résines (qques-unes cependant y sont presque insolubles,

ainsi les Résines de Jalap, du Liseron, sont à peine solubles dans l'Ether), il dissout facilement les Corps gras même insolubles dans l'alcool; parmi les Composés minéraux solubles dans l'Ether nous citerons $HgCl$, Au^2Cl^3 (moyen de séparer l'or des autres métaux nobles dont les Chlorures sont complètement insolubles dans l'Ether); il dissout également q.ques métalloïdes comme le S, le Ph, certaines matières Colorantes comme la Chlorophylle.

Les huiles Volatiles (comme l'Essence de Térébenthine) dissolvent assez facilement certains alcaloïdes, comme la Quinine.

Quant aux Liquides de Nature Complexe leur pouvoir dissolvant réel est la somme des pouvoirs Dissolvants des différents produits qui entrent dans leur Composition, pouvoir d'ailleurs plus ou moins modifié par la présence de produits fixes plus ou moins nombreux qu'ils tiennent en dissolution, et qui sont par ex: pour le Vin des Sels de différente nature, des matières Colorantes et astringentes, &c....

A quelle température doivent se faire les Dissolutions, ou en d'autres termes se préparer les Sucs artificiels? Si la substance à épuiser est de nature Complexe, la dissolution à froid produit q.q fois la dissolution de p.pes plus nombreux, et en effet si l'on opère avec le Concours de la chaleur, d'abord certains produits de nature azotée (comme l'albumine) se Coagulent, deviennent insolubles, forment réseau & entraînent dans leurs mailles d'autres p.pes (Colorants, astringents & autres) plus ou moins actifs rendus également insolubles; d'autre part il peut sous l'influence de la chaleur se développer des Réactions plus ou moins Complexes entre les différents produits, réactions qui peuvent modifier plus ou moins complètement les propriétés thérapeutiques du produit; enfin l'action altérante de l'O de l'air est aussi à mettre en ligne de compte quand on soumet les Substances à épuiser à une Ebullition prolongée avec de l'Eau par exemple; cette action a surtout de l'importance quand on se propose de Concentrer par l'Evaporation le liquide obtenu en épuisant la substance de manière à réduire les p.pes actifs à un petit Volume dans l'intérêt de leur Conservation (préparation des Extraits). On savait en effet depuis longtemps que dans toute Evaporation de liquide Extractif faite à une température trop élevée et sans certaines précautions, il se manifeste une altération plus ou moins profonde des p.pes actifs y contenus, (en outre de l'altération qu'éprouvent toujours les Extraits non suffisamment desséchés à la suite de la germination dans leur sein des Spores Cryptogamiques provenant de l'air), ainsi tout suc naturel ou artificiel quelque peu foncé qu'en soit sa Couleur primitive, ne tarde pas à devenir brun foncé et même tout à fait noir, pour peu qu'on lui fasse subir une Ebullition prolongée au Contact de l'air; les expériences faites à ce sujet par Saussure & Berzélius sont venues renverser les théories admises avant eux et ont démontré que cette altération n'était autre chose qu'une Combustion réelle d'une partie du C et surtout de l'H contenus dans les produits organiques de nature Végétale par l'O de l'air et à la faveur de l'Elévation de température, avec formation de nouveaux produits plus riches en C, produits solubles dans les alcalis et présentant une grande analogie avec les Produits du Terreau (acides humique & ulmique qui d'ailleurs sont eux aussi les Résultats de Combustions lentes de produits neutres du règne Végétal, Cellulose &c....) — Guibourt et autres pour démontrer Directement que les Substances de nature Complexe comme les Racines fournissaient plus d'extrait quand on les Epuise à froid ont fait de nombreuses expériences avec les Racines de Patience et de Gentiane, desquelles il résulte que la Racine de Patience fournit à froid 192‰, à chaud seulement 176‰ d'extrait, que la Gentiane fournit à

220) froid 332 %o et à chaud seulement 310 %o de matière extractive.
Quand il s'agit d'opérer la dissolution de substances non complexes, la chaleur peut faciliter la dissolution et par suite être appliquée avec avantage, si toutefois la nature du dissolvant ne s'y oppose pas, car il est facile de comprendre qu'on ne pourra porter à leur maximum de tempre, c. à d. à l'Ebullition que des dissolvants simples comme l'Eau l'alcool, l'Ether, des dissolvants de nature complexe ne pourraient pas être soumis à l'Ebullition sans qu'il n'en résulte une modification plus ou moins profonde dans la nature du dissolvant, ainsi faites bouiller du vin et vous volatiliserez l'alcool y contenu, il deviendra, par suite plus ou moins pauvre en alcool, il perdra donc en partie ou en totalité un de ses principes constituants et finira par ne plus être qu'une dissolution aqueuse de ses colorants, astringents, salins & autres; faites bouiller du vinaigre, ici au contraire l'acide acétique étant plus fixe que l'Eau ce sera l'Eau qui partira d'abord en entraînant nécessairement plus ou moins d'A et ce qui reste sera par suite une solution de plus en plus concentrée d'acide acétique, ce sera donc du vinaigre dénaturé, modifié. Quant aux huiles fixes, il n'est plus question ici d'Ebullition, car elles n'entrent en ébullition qu'à des températures tellement élevées qu'aucune substance organique ne pourrait y résister, et encore n'est-ce point alors une véritable ébullition, mais bien plutôt une destruction profonde du corps gras, une sorte de distillation sèche dont les produits sont fort complexes; aussi le terme d'huiles cuites appliqué aux Elaïolés de jusquiame, de millepertuis, de ciguë &c... est-il des plus impropres, en effet quand on chauffe des herbes fraîches avec une huile grasse, l'ébullition apparente qui se manifeste est due non pas au dissolvant lui même mais bien à la volatilisation de l'Eau de végétation contenue dans les cellules.

Nous avons vu quels sont les inconvénients qui résultent de l'intervention de la chaleur quand il s'agit d'épuiser des substances complexes; en voici d'autres encore: l'Ebullition peut donner un produit jouissant de propriétés thérapeutiques toutes différentes de celui obtenu à froid; cela est surtout le cas pour les substances renfermant des huiles essentielles qui quoique entrant en ébullition à une tempre ord. supérieure à 100°, n'en sont pas moins presque totalement entraînées par la vapeur d'Eau qui se dégage: ainsi tandis qu'une infusion d'absynthe constitue un assez fort excitant, une décoction qui ne renferme plus traces d'huile essentielle est simplement un amer, un tonique. C'est encore le cas pour certaines substances purgatives comme la Rhubarbe, la Casse, le Tamarin qui par une décoction prolongée fournissent des produits simplement astringents et non plus purgatifs.

Comme dissolvant nous avons cité plus haut la Glycérine; quelques mots sur ce produit que nous avons omis dans notre première partie. La glycérine pure doit être un liquide presque complètement incolore, marquant 30° B, d'une densité de 1.26, le produit commercial peut avoir été sophistiqué avec du glucose: une glycérine pure de glucose mise à bouillir avec de la KoHo reste incolore, pour peu qu'elle renferme du glucose, elle se colorera presque immédiatement en brun plus ou moins foncé. de plus comme le glucose qui sert à ces falsifications renferme toujours des proportions plus ou moins considérables de $SO^3 CaO$, une glycérine ainsi falsifiée donnera un ppté abondant avec du $NO^5 BaO$ et avec l'acide oxalique.

Différentes opérations pourront être employées pour la préparation des sucs artificiels; ainsi suivant la température à laquelle nous opérerons, nous aurons la Macération, la Digestion, l'Infusion & la Décoction.

La Macération est le plus souvent une opération préliminaire et non définitive elle se fait à la tempre ordinaire et a pour but de ramollir le tissu cellulaire desséché et les pper solubles y renfermés et de rendre ainsi ces derniers plus facilement séparables par une opération subséquente; la macération ne doit pas être trop prolongée, de peur de provoquer des fermentations, des altérations plus ou moins profondes; si par ex: on fait subir à la racine de Guimauve une macération dépassant un jour, il s'établit une véritable fermentation avec destruction de l'Asparagine, et le liquide devient tellement visqueux qu'il est tout à fait

impossible de le filtrer ou même de le passer à travers un linge.

La digestion ne présente pas les mêmes inconvénients, elle se fait à une t^re infr^e à l'Ébullition (40° à 45° pour l'Eau, 25° à 30° pour l'alcool, 15° à 20° pour l'Ether); elle peut se prolonger peu longtemps que la macération en raison même de la température, sans donner lieu à une altération.

Pour faire une Infusion on verse l'Eau bouillante sur la Substance à infuser et on passe après Contact Suffisamment prolongé, on emploie l'infusion pour les Substances Végétales à tissu mince et délicat, comme les feuilles, les fleurs, surtout quand elles sont riches en pp^es aromatiques & Volatils.

La Décoction s'applique surtout aux substances à tissu résistant (racines, bois, écorces), et consiste à faire bouillir plus ou moins longtemps les substances q^q fois préalablement macérées ou digérées avec une Quantité suffisante de véhicule.

Comme préparation de suc artificiel, un mot sur la Séparation de la glycyrrhizine d'avec les pp^es amylacés qui l'accompagnent toujours dans le jus de réglisse: dans ce but on dispose les bâtons de jus de réglisse sur un tamis dont le fond plonge suffisamment dans l'Eau renfermée dans un vase approprié et on laisse ainsi le Contact se prolonger pendant 10 à 12 hres à la temp^re ord^re; l'eau se charge ainsi peu à peu des pp^es solubles contenus dans le jus de réglisse et les entraîne en dissolution sous forme de couche sirupeuse qui se réunit au fond du vase, et il finit par rester sur le tamis comme qui dirait les squelettes du suc de Réglisse, c. à d: des masses amylacées conservant encore la forme primitive des bâtons, mais complètement épuisées de glycyrrhizine.

Quarante & neuvième Leçon du 6. 3 6. 67

Quand il s'agit d'obtenir un suc artificiel à la temp^re ord^re, les uns emploient la simple macération, d'autres utilisent exclusivement la Méthode dite de Déplacement à l'aide d'instruments plus ou moins compliqués mais reposant toujours sur le même principe; les partisans de la macération prétendent que préparés de cette façon les teintures sont d'une conservation plus facile et plus longue tout en exigeant d'ailleurs plus de temps pour leur préparation. Quand on opère par déplacement, une condition essentielle pour la bonne réussite de l'opération, c'est une division convenable de la substance; pour les substances qui se gonflent beaucoup on fera bien de les mélanger avec de la paille hachée, pour que le gonflement n'empêche pas l'Écoulement du liquide.

L'appareil à déplacement le plus simple quand il s'agit par exemple de sucs artificiels obtenus au moyen de l'Eau ou du vin, consiste dans une Carafe surmontée d'une allonge ou d'un Entonnoir; mais si l'allonge ou l'entonnoir ferme hermétiquement l'ouverture de la Carafe, on comprend que l'air du récipient finira par être comprimé assez pour empêcher l'Écoulement; aussi fait-on bien (dans le cas d'un liquide pas trop Volatile) de prendre comme récipient un flacon à 2 tubulures, dont l'une portera l'allonge, et l'autre un tube communiquant de la partie Supérieure du flacon récipient avec l'atmosphère, de cette façon la pression de l'air contenu dans le récipient ne sera jamais Sup^re à la pression atmosphérique et l'Écoulement du liquide se fera sans difficulté. Dans le cas d'un dissolvant très volatil (rapide) comme l'Ether, on évitera autant que possible les pertes en dissolvant en se servant de l'appareil ci-dessus dont on aura soin de faire communiquer l'extrémité extérieure du tube avec la partie Supérieure de l'allonge également hermétiquement fermée à l'aide d'un bon bouchon.

Mais en se servant de ce procédé ord^re par descensum on n'arrive jamais à un déplacement rigoureux et on perd toujours une quantité de dissolvant représentée en moyenne par 30 à 40 % du poids de la substance à épuiser, ce qui est un inconvénient réel. On emploie depuis ces derniers temps un nouveau procédé dit de Déplacement par Ascensum et qui fournit d'excellents résultats et comme rapidité d'action, et comme obtention d'un liquide représentant d'une manière presque théorique les pp^es actifs contenus dans le poids de la substance à traiter, et la quantité de dissolvant mis en jeu; comme le prouvent en effet de nombreuses expériences, la perte de dissolvant représente à peine 1 à 2 % du poids de la

 substance à traiter et de plus le liquide propulseur employé à la fin de l'opération pour obtenir le déplacement complet du liquide dissolvant proprement dits se mêle d'une manière presque insensible à ce dernier, en sorte que le suc artificiel qu'on cherche à obtenir est obtenu dans toute son intégrité et dans les meilleures conditions possible. L'appareil dont on se sert ordt pour obtenir ces résultats se compose d'un tube cylindrique portant 2 ouvertures l'une à sa partie inférieure, l'autre à sa partie supérieure, l'ouverture supérieure conduit à l'aide d'un tube latéral à robinet dans le récipient, l'inférieure communique avec un tube parallèle au cylindre d'une longueur variable et terminée par un entonnoir; c'est par l'intermédiaire de ce tube qu'on fait arriver le dissolvant sur la substance à épuiser, cette dernière se trouvant contenue dans le cylindre entre 2 diaphragmes; la quantité de substance à épuiser est telle que les 2 diaphragmes se trouvent encore à une distance convenable des 2 orifices d'arrivée et d'écoulement, et l'on met ordt au dessus du diaphragme supérieur et au dessous de l'inférieur une couche peu épaisse de sable assez fin servant comme de filtre; la substance est soumise à une courte macération avant d'être introduite dans le cylindre, et quand tout le dissolvant a été employé on achève de déplacer la partie interposée dans la masse de la substance épuisée au moyen d'un liquide propulseur qui est ordt de l'eau distillée; on emploie 5 parties de dissolvant pour 1 p: de substance à épuiser. Voici quelques expériences qui démontrent combien la perte en dissolvant est peu considérable, et combien aussi le liquide propulseur se mélange peu au dissolvant qu'il chasse devant lui: on a employé pour épuiser une substance quelconque 500 gs: d'alcool à 92°, et le liquide obtenu per ascensum a fourni à la distillation 492 gs: d'alcool de même degré, de plus ayant employé une solution aqueuse de tannin comme liquide propulseur, on a pu constater que la saveur astringente du tannin n'a commencé à paraître qu'au moment où l'on avait mis de côté le liquide alcoolique en question. Quand on opère l'épuisement d'une substance par ce procédé, on fait bien de ne se servir que de récipients approximativement gradués de manière à ne recueillir que juste une quantité de suc égale à la quantité de dissolvant employé.

Quant aux appareils usités pour la préparation des infusions et des décoctions, ils sont généralement connus; un moyen encore de la dépuration des sucs artificiels résultat qu'on obtient au moyen de la filtration. Quand le volume du liquide à filtrer est considérable, l'emploi des filtres ordres peut présenter des inconvénients, on peut alors se servir avec avantage du procédé suivant: on délaie du papier à filtrer dans de l'eau, on le bat de manière à en former une bouillie, on l'exprime, on le mélange avec le liquide à dépurer et on jette le tout sur une toile; le papier s'étend uniformément à la surface de la toile, fait fonction de filtre et si l'on a soin de reverser les premières portions qui ont passé, on finit par obtenir un liquide parfaitement limpide. Dans l'industrie on se sert de la laine provenant de la tonte des draps; on la lave dans une solution de carbonate de soude et on l'étend par couches sur des carrés en bois ou en fer percés de trous, on superpose ordt plusieurs de ces carrés, et par cette disposition on fait traverser au liquide à filtrer un certain nombre de ces filtres.

L'eau sert de dissolvant pour les Mucilages, les Bouillons, les Tisanes, les Apozèmes & les Emulsions. Les Mucilages sont de simples dissolutions obtenues à froid de matières gommeuses ou mucilagineuses dans de l'eau; ils sont ordt d'une conservation assez difficile; quand on veut préparer un mucilage de gomme arabique, on commence par laver cette dernière pour en enlever la portion la plus extérieure qui possède ordt une saveur âcre & amère; pour la gomme adragante il est avantageux de partir de la gomme en morceaux de préférence à la gomme en poudre; si l'on prend pour 1 p: de gomme adragante 25 à 30 p: d'eau on obtient un mucilage très consistant & propre à la confection des tablettes; 140 p: d'eau pour 1 de g: adrag: donneront un mucilage encore assez consistant, tous deux présentent une grande altérabilité.

Les bouillons se préparent ordt par ébullition prolongée, mais ce procédé est défectueux, parce que préparés ainsi, ils ne contiennent que fort peu de principes nutritifs. Pour obtenir un bouillon bien confectionné, on procède de la manière suivante : 250 gr : de viande bien fraîche et coupée en menus morceaux, ou mieux hachée, est mise à macérer avec 500 gr : d'Eau aiguisée avec de l'HCl (4 gttes) et 3 gr : de NaCl ; l'eau doit être aussi froide que possible, on triture le tout bien ensemble et après une heure de contact, on jette sur filtre et on lave avec 250 grs d'eau très froide, sans exprimer. On obtient ainsi un bouillon très nourrissant contenant tout l'albumine et toute l'hématine de la viande.

Voici aussi un moyen économique de préparer une bonne infusion de Café : on commence par trier à la main le produit commercial en éliminant les grains trop colorés (signe d'une altération commencée), puis on le torréfie avec soin en ayant soin de ne pas dépasser la couleur brun marron, opération qu'on pratique dans un vase ouvert en métal ou en porcelaine, (car sous l'influence de la torréfaction le grain augmente considérablement de volume, dans la proportion de 140 pour 100) ; mais comme de plus la substance du Café devient très poreuse et par suite acquiert la propriété commune à tous les corps poreux, et notamment celle de condenser les gaz comme l'O de l'air, il en résulte que si l'on expose le grain après torréfaction à l'action directe de l'air, l'O de ce dernier agit comme comburant et détermine une combustion lente du Café, qui perd ainsi toutes ses propriétés ; inconvénient que l'on évite en répandant sur le Café encore chaud du sucre en poudre ; la tempre, est encore suffisamment élevée pour déterminer la fusion du sucre qui recouvrant le café à la façon d'un vernis le met à l'abri de l'action comburante, destructrice de l'O de l'air. Ainsi protégé le café torréfié conserve tout son arôme ; et quand on veut préparer une infusion, on le réduit en poudre grossière, et on soumet à une ébullition avec de l'Eau, à feu nu les 3/4 du Café à infuser, puis la décoction étant suffisamment prolongée, on ajoute le dernier quart, on enlève du feu, on laisse déposer et on filtre.

Cinquantième Leçon du 11. 6. 67

Faire une Emulsion c'est maintenir en parfaite suspension dans de l'Eau à la faveur de certains dissolvants ou plutôt de certaines matières solubles d'autres qui ne le sont pas, comme par ex : des huiles grasses (d'amandes, de ricin, de lin) des huiles essentielles (essence de térébenthine), des matières résineuses ou gommo-résineuses (Asa-foetida, g. ammoniaque), de la Cire, &c.....

Comme excipient on peut dans la préparation de ces Emulsions remplacer l'Eau par un liquide constituant déjà une véritable Emulsion, comme par ex : le lait d'amandes, le Lait de semences de Chanvre ou autres semences soit mucilagineuses soit huileuses. Comme type de ces liquides Emulsifs que nous pouvons appeler aussi Emulsions naturelles, un mot de l'Emulsion d'Amandes : c'est à la faveur de l'albumine particulière contenue dans l'amande douce que l'huile se maintient en suspension dans le lait d'Amandes ; il est donc essentiellement nécessaire de maintenir cette albumine à l'Etat soluble, de ne pas la coaguler, résultat auquel on arrive au moins partiellement en mettant les amandes en contact avec l'Eau bouillante dans le but d'en faciliter la décortication ; d'autre part comme le lait d'amandes doit être un adoucissant, il est nécessaire que les amandes ne soient pas rancies, on devra donc ne jamais décortiquer les amandes longtemps à l'avance, car en les privant de cette enveloppe naturelle, on facilite l'accès de l'air, et par suite on risque bien de voir rancir l'huile contenue dans les cellules extérieures ; enfin, et cela soit dit pour toute Emulsion préparée avec les semences oléagineuses, on devra non point les piler, mais les broyer, de peur d'obtenir une véritable expression de l'huile, ce qui rendrait l'Emulsion de plus difficiles ; pour arriver plus facilement à ce résultat, on fait bien de broyer les semences et particulièrement les amandes douces avec du sucre entier.

Passons aux Emulsions proprement dites ou Emulsions artificielles ; le rôle que

224) nous avons vu jouer tout à l'heure dans le Lait d'Amandes à l'Emulsine incombera dans les Emulsions proprement dites soit à la gomme, soit au jaune d'oeuf. Quand l'Emulsion est destinée à l'usage externe, on se sert du jaune d'Oeuf.

C'est ainsi que l'on prépare les Lavements d'huile de Ricin en mélangeant intimement l'huile et le jaune d'oeuf puis y faisant arriver, en agitant continuellement, par petites portions l'eau ou le liquide devant servir d'excipient; les Emulsions destinées à l'usage interne se font à l'aide de la gomme soit arabique, soit adragante. C'est ainsi que l'on prépare les Emulsions d'huile d'Amandes, d'huile Camphrée, d'huile Chloroformée, d'huile térébenthinée (dissolution de térébenthine ou d'Ess: de térébenthine dans de l'huile d'amandes), &c...., on y arrive par 2 voies différentes: les uns commencent par mélanger intimement le corps gras et la gomme, puis agitant continuellement ils ajoutent l'excipient par toutes petites portions; les autres commencent par battre la quantité de gomme voulue avec une proportion convenable d'Eau de manière à obtenir un mucilage; ils y incorporent ensuite l'huile qu'ils font arriver goutte à goutte, et quand cette dernière est bien en suspension, ils ajoutent peu à peu et en ajoutant toujours le reste de l'Excipient. On comprend aisément qu'une Emulsion ne peut pas présenter une conservation durable, car ce n'est toujours qu'un liquide insoluble en suspension dans un autre liquide et qui ne manquera pas de se séparer de nouveau au bout de 24h: tout au plus de 48h: de contact et de repos.

Les Emulsions de gommes-résines et de résines sont moins aisées à obtenir, cependant voici un procédé qui permet d'y arriver sans difficulté et d'obtenir une division tellement considérable de la substance active que le produit obtenu présente l'aspect d'un lait; prenons par ex: la gomme résine ammoniaque; pr 1 gr: de cette substance on ajoutera 3 à 4 gs: de gomme en poudre fine, et la gomme-résine étant grossièrement pulvérisée, on ajoute ensuite 4 gs: d'alcool, puis après avoir enflammé ce dernier, on bat vivement au fond du mortier la gomme résine avec la gomme jusqu'à combustion complète de l'alcool; la température ainsi obtenue est suffisante pour déterminer la fusion de la gomme-résine (qui finit par imprégner la gomme ordinaire d'une manière tout à fait homogène) sans altérer néanmoins jusqu'à en produire une altération bien sensible; si à ce moment on fait arriver par petites portions l'excipient préalablement porté à une température voisine de l'Ebullition, on obtiendra une Emulsion dans laquelle la gomme résine se trouvera parfaitement divisée & suspendue. Dans le cas de la Gomme Résine ammoniaque, l'addition de gomme (ammoniaque) arabique est même presque inutile, la gomme y renfermée naturellement suffisant pour maintenir la partie résineuse en parfaite suspension.

Voici d'un autre côté un procédé qui permet de préparer très rapidement les Potions Cireuses ou Emulsions de Cire jaune. Il consiste à préparer en provision un mélange de cire, de gomme et de sucre dans les proportions que voici: on fait fondre dans un mortier préalablement chauffé à l'Eau bouillante 18 p: de Cire jaune, puis on y incorpore de manière à obtenir un mélange intime 96 p: de Sucre et 60 p: de Gomme en continuant de remuer jusqu'à refroidissement complet, puis on tamise; de ce mélange on prendra pour une potion Cireuse 14 gs: 5 correspondant à 1,5 de Cire, et qu'il suffira de triturer vigoureusement dans un mortier avec l'Excipient froid.

Pour faciliter et rendre complète l'Emulsion du blanc de baleine (cold-cream) il suffit d'ajouter une minime proportion de borax.

Un mot du Glycérolé d'Amidon: on le prépare en chauffant au bain-marie d'Eau bouillante jusqu'à épaississement convenable un mélange de 10 p: d'amidon pour 150 p: de glycérine; l'empois ainsi obtenu pourra être employé tel quel ou servir à préparer des Glycérolés plus complexes, par ex: on pourra y incorporer du KI, du HgCl ou même du Hg métallique.

L'alcool nous servira à préparer les Alcoolés & les Alcoolatures.

Les Alcoolés ou Teintures proprement dites ne sont autre chose que des dissolutions dans l'Alcool des ppes actifs d'une substance médicamenteuse simple ou complexe, dissolutions qu'on obtient par macération ou digestion, voire même à une température supérieure à 30° C. Suivant la nature des ppes actifs que l'on se propose de dissoudre on prendra comme dissolvants des alcools à différents degrés de concentration ; s'il s'agit de substances riches en matières extractives tout aussi solubles ou même plus solubles dans l'eau que dans l'Alcool, on emploiera de l'alcool à 60° centésimaux ; pour des substances renfermant des matières astringentes ou toniques, des huiles volatiles, &c, on se servira de préférence d'un alcool à 80° C ; enfin on emploiera l'alcool à 90° pour épuiser les substances riches en ppes résineux.

Les Alcoolatures se préparent à l'aide de plantes fraîchement récoltées (Ex : alcool : d'arnica) que l'on exprime après les avoir hachées, contusées ou coupées ; le suc ainsi obtenu est additionné d'un volume égal au sien d'alcool à 90°, qui détermine la pptation d'un certain nombre de ppes peu solubles dans l'alcool ; on laisse reposer quelques jours et on filtre. Le Codex recommande de faire macérer directement avec de l'alcool la plante fraîche préalablement coupée, puis de l'exprimer après un contact de 6 à 8 jours et de filtrer.

Les alcoolés sont généralement d'une conservation plus facile que les dissolutions aqueuses, l'alcool ne dissolvant pas les ppes fermentescibles ; néanmoins il y en a qui s'altèrent à la longue sans qu'on sache précisément toujours donner l'explication de cette altération : ainsi l'alcoolé de Quina rouge qui donne en vieillissant un dépôt très notable de rouge cinchonique, ainsi la teinture de Safran dans laquelle la polychroïte, tenue en dissolution dans le ppe à la faveur d'un peu d'huile volatile, se dépose peu à peu à mesure que cette dernière se perd, se volatilise.

Quant aux alcoolatures qui, pour le dire en passant, jouissent la plupart du temps d'une activité bien supérieure aux alcoolés correspondants, elles sont encore d'une conservation plus facile que les alcoolés.

L'Éther est employé pour la dissolution de certains principes organiques & inorganiques ; on avait même proposé de substituer l'Éther à l'alcool pour la préparation de toutes les teintures, mais à tort : car ce liquide est bien plus volatil et plus altérable que l'alcool et de plus n'a pas un pouvoir dissolvant aussi étendu que l'alcool. Les Teintures éthérées les plus employées sont celles de tolu, d'asa foetida, d'ambre gris, de Cantharides, de plantes narcotico-âcres. La teinture de Bestucheff est une dissolution de Fe^2Cl^3 dans un mélange d'alcool et d'éther ; on prépare égalt une teinture éthérée d'acétate ferrique ; pour la préparation des Éthérolés on peut se servir des appareils à déplacement.

Les Vins médicinaux ne doivent être préparés qu'avec des Vins généreux ou avec des Vins de liqueur ; si la quantité d'Alcool renfermée dans le vin employé est trop faible, le produit obtenu en dera d'autant plus altérable ; aussi dans un grand nombre de cas, quand, par ex : l'Eau de végétation renfermée dans la substance à épuiser paraît devoir affaiblir suffisamment le vin employé pour pouvoir porter préjudice à la bonne conservation du soluté vinique, on fera bien d'ajouter une proportion suffisante d'alcool ; dans ces cas-là on soumet d'abord la substance à épuiser à une macération préalable avec la quantité voulue d'alcool avant de la traiter par le vin. Les Oenolés ne comportent guère l'emploi de la Méthode par déplacement ; ils doivent être autant que possible conservés à l'abri de l'air et de la lumière.

On peut aussi se servir du procédé que voici pour préparer les Alcoolatures : piler les plantes ou parties de plantes fraîches, en exprimer le suc, puis faire macérer le tourteau préalablement divisé avec une qté d'alcool égale au suc obtenu, laisser en contact pendant qques jours, puis mélanger les 2 liquides et filtrer après repos. Pour la préparation des Alcoolés, le Codex prescrit 4 p. d'alcool pour 1 de substance à épuiser ; on obtient de la sorte des teintures très concentrées.

226/. Les vins de liqueur devront être employés exclusivement pour épuiser les substances qui renferment des ppes fort altérables ; les vins rouges seront employés de préférence pour les substances astringentes & toniques, quant aux vins blancs ils doivent toujours être employés pour les diurétiques, les antiscorbutiques et pour dissoudre certains composés inorganiques qui seraient pptés par le tannin renfermé dans les vins rouges.

Le Laudanum doit être surtout exclusivement préparé avec du vin de Malaga ; si l'on remplace ce dernier par des vins moins généreux, il ne tarde pas à se former dans cette teinture complexe ou plutôt dans cet œnolé un dépôt de matières poisseuses noirâtres, dépôt résulte d'une altération plus ou moins connue, et qui entraîne probablement une certaine proportion de ppes actifs. Un bon Laudanum de Sydenham doit colorer sensiblement 5000gr d'eau ; il doit marquer 1075 au densimètre, 10° au moins à l'aréomètre de Baumé (ce dernier caractère il est vrai n'est pas absolu et dépend beaucoup du degré du vin de Malaga employé), enfin il doit renfermer par 100 gr les ppes solubles de 12 % d'opium, c'est à d. en moyenne 1.25 de morphine.

Le Laudanum de Rousseau obtenu par fermentation renferme une proportion d'opium 2 fois plus forte, il est au 1/4 et ne doit être délivré que sur prescription expresse du médecin, de peur d'accidents d'intoxication.

Cinquante & Unième Leçon du 13. 6. 67

A propos de vins médicinaux on pourrait se demander aussi pourquoi on ne substitue pas aux vins dont les richesses en alcool sont des plus variables, simplement des solutions aqueuses d'alcool dont les titres en alcool faciles à observer seraient parfaitement faciles à maintenir constants ; c'est que le vin, quand il agit comme dissolvant n'agit pas seulement comme un mélange d'eau et d'alcool, mais agit encore par ces nombreux ppes qu'il tient naturellement en dissolution : ainsi pour ne citer qu'un exemple, quand, dans le but de préparer du vin martial, on mette vin en contact avec du fer métallique ou un composé de fer, il se forme du tartrate et du tartrate de fer qui sont maintenus en dissolution à la faveur de l'acide libre contenu dans le vin, toutes réactions qui n'auraient pas lieu avec un simple mélange d'alcool dans l'eau ; de plus, quand il s'agit de vins de liqueur surtout, il faut aussi mettre en ligne de compte l'action conservatrice du sucre renfermé dans le vin. Nous avons dit que les vins médicamenteux ne peuvent guère être préparés par voie de déplacement car il y aurait toujours mélange plus ou moins complet du liquide vineux avec le liquide propulseur, ce qui serait une cause d'altération du produit. On les prépare par macération ou même par digestion, en ayant soin d'agir dans ce cas dans des vases assez hermétiquement fermés, d'ailleurs de nombreuses expériences de M. Pasteur ont même démontré que tout vin qui a été soumis un temps suffisant à une température de 60° à 70° se trouve être après d'une conservation beaucoup plus facile, de plus c'est bien par digestion au bain marie que Sydenham préparait dans l'origine son Laudanum qui n'en était pas plus altérable pour cela et qui de plus se trouvant toujours préparé dans les mêmes conditions de température présentait une composition et une richesse en principes actifs constantes.

Les Bières médicamenteuses se préparent également par macération, de plus comme elles sont d'une conservation très difficile, il est indispensable de ne les préparer qu'au fur & à mesure du besoin.

Passons aux Vinaigres Médicamenteux : le vinaigre destiné à ces préparations doit renfermer assez d'Ā pour saturer au moins 8 % de $CO^2 NaO$ sec ; un vinaigre moins acide donnerait des prparations d'une conservation fort difficile, exposées à moisir, à subir des fermentations, en un mot de fort mauvaises prparations. Les Acétolés sont générat d'une meilleure conservation que les Oenolés, en y ayant d'ailleurs comme pour ces derniers la précaution de les conserver dans des flacons bien bouchés à l'abri de la lumière & de l'air & à une température aussi constante que possible. Les matériaux qui entrent dans la prparation des Acétolés sont ou des fruits, ou des plantes herbacées, ou des composés de nature inorganique. On les prépare par macération et après division préalable de la substance à épuiser, si la nature de cette dernière le comporte.

On met aussi qqfois à profit le pouvoir dissolvant de certains produits huileux volatils & notamment de l'Essence de Térébenthine qui sert par exemple à préparer le Baume de Soufre, opération qu'il est bon de préparer à l'air libre tant à cause des odeurs que également des dangers d'incendie qu'elle présente. Elle consiste à chauffer au bain de sable de l'Essence $C^{10}H^{16}$ jusqu'à 120° environ, on y introduit ensuite le soufre et on agite le mélange jusqu'à dissolution complète; on obtient ainsi un liquide d'une teinte brune, de consistance visqueuse. Dans cette opération il faut chauffer avec de grandes précautions pour empêcher les vapeurs denses du $C^{10}H^{16}$ de venir frapper le foyer et de s'enflammer en communiquant l'inflammation à toute la masse.

Des Huiles Médicinales. Ce sont des dissolutions de ppes médicamenteux dans des huiles grasses, dissolutions obtenues par macération ou coction ou dissolution directe. Les huiles grasses dissolvent certaines matières colorantes (orcanette, chlorophylle); elles ne dissolvent pas les matières albumineuses ou gommeuses ou sucrées, mais paraissent dissoudre dans certaines conditions, le fait n'est pas démontré directement, certains alcaloïdes narcotico-âcres; à quoi en effet devrait-on attribuer en effet sinon à la présence de ppes de cette nature les accidents déjà si souvent provoqués à la suite d'huiles médicinales (de jusquiame, de ciguë, d'aconit) prises par méprise à l'intérieur. Elles dissolvent du reste facilement les résines, les huiles essentielles, même dans une certaine mesure le Ph, l'I, le Br (qui à la vérité ne font pas qu'entrer en dissolution, mais pénètrent jusque dans la constituant intime du corps gras).

On peut préparer certaines de ces huiles par simple solution: c'est ainsi que se préparent l'huile de camphre, l'huile phosphorée, l'huile iodée (seulement l'iode ne se maintient en dissolution qu'un certain laps de temps au bout duquel il finit par se séparer; cependant un chimiste de Paris indique un procédé très avantageux pour la préparation d'une huile iodée dans laquelle l'iode reste parfaitement en dissolution, procédé que voici: on met en suspension dans la totalité de l'huile la moitié de l'iode à dissoudre et on y fait arriver un courant de vapeur d'eau jusqu'à dissolution complète de l'iode, puis on soumet l'huile pendant qques heures à l'insolation directe dont l'action paraît indispensable à la bonne conservation de la solution iodée; puis on ajoute la 2e moitié de l'iode, et on opère comme la 1ère fois; de cette façon la moitié seulement de l'iode entre en combinaison avec l'huile grasse, l'autre moitié formant avec l'H expulsé de la molécule organique de l'HI qui reste en dissolution dans l'eau résultant de la condensation de la vapeur; on décante cette dernière et on finit par laver l'huile surnageant d'abord avec une dissolution faible de CO^2Na puis à l'eau seulement, et on décante avec soin l'huile surnageant les eaux de lavage. Ajoutons cependant que le produit ainsi obtenu ne pourra jamais remplacer les huiles de poissons, car ces dernières renferment outre l'iode du Ph et surtout du Ph, plus encore certains ppes organiques qui ne doivent pas être complètement dénués de toute action thérapeutique sur l'organisme).

D'autres se préparent par digestion, par ex: les huiles obtenues à l'aide de pétales floraux renfermant des ppes altérables par la chaleur ou excessivt fugaces, c'est ainsi qu'on prépare par digestion à 40° ou 45° les huiles de Verbascum (fleurs), de fleurs de roses, de pétales d'Hypericum, de lis, qui se chargent dans ces conditions de matières colorantes et d'huiles essentielles. D'autres enfin se préparent par coction; faisons observer cependant que l'ébullition n'est qu'apparente, ce n'est pas le dissolvant qui bout (car à la température d'ébullition des huiles les substances végétales à épuiser seraient brûlées et d'ailleurs si on portait les corps gras à leur maximum de température ils finiraient nécessairement par s'enflammer eux-mêmes), c'est la vapeur d'eau provenant de l'eau de végétation de la substance herbacée qui se dégage à la suite de l'élévation de tempre que l'on fait subir au corps gras; c'est qu'en effet les huiles par coction se préparent avec des herbes fraîches préalablement contusées et que l'on chauffe en contact avec l'huile jusqu'au départ complet de la vapeur d'eau; à ce moment on enlève du feu, et on laisse le contact se prolonger quelques heures pour faciliter la dissolution de tous les ppes solubles; enfin on jette sur un carré de laine, on exprime et on filtre.

 Gques praticiens faisant observer avec raison que ce Contact prolongé avec un Corps gras porté à une tempré assez élevée doit nécessairement provoquer une altération plus ou moins profonde de la substance végétale, ont proposé de remplacer cette Coction par une simple digestion de l'huile à une température modérée, au bain-marie par ex: sur la substance végétale préalablement desséchée avec soin, on obtient ainsi sans doute des produits également beaux comme couleur et d'une activité tout aussi incontestable.

Quant à l'emploi de l'acide Oléique en lieu & place du corps gras, il n'est pas des plus recommandables quoique sans doute en sa qualité d'acide il doive dissoudre facilement les ppes alcaloïdes renfermés dans ces Plantes narcotiques et par suite donner des produits très-actifs.

Le Baume Tranquille s'obtient simultanément par décoction et par digestion; c'est à dire qu'on commence par chauffer l'huile en contact avec les substances végétales herbacées à tissu résistant, et qu'ensuite l'eau de végétation de ces dernières étant complètement partie, on enlève du feu et on ajoute à l'huile les substances fraîches à tissu lâche & délicat et les substances desséchées; l'huile conserve assez longtemps une température suffisante pour épuiser complètement tous ces produits. — Rappelons encore que l'huile de jusquiame vraie présente par transmission une couleur d'un beau vert et par réflexion une couleur rouge pourpre, tandis que une huile colorée simplement avec de l'indigo & du Curcuma ne présente qu'une seule teinte, la teinte verte, de quelque façon qu'on l'examine.

Certaines écorces, l'Écorce de Garou par ex: renferment des proportions tellement fortes de ppes mucilagineux que l'extraction des ppes actifs de ces Écorces solubles dans les huiles en est singulièrement gênée; on a proposé d'écarter ces corps de nature muqueuse par un traitement préalable à l'eau, mais comme de cette façon on pourrait entraîner plus ou moins les ppes actifs eux-mêmes, il est plus sûr de prolonger suffisamment la digestion de ces Écorces dans l'huile pour que l'épuisement en soit complet.

Les Alcaloïdes & leurs Sels sont complètement insolubles dans les Corps gras; or, quia Corpora non agunt nisi sint soluta, et que l'on prescrit qqfois des huiles ou des pommades dont le ppe actif se trouve être un alcaloïde (Quinine, Strychnine ou Vératrine), on fera bien de remplacer le Corps gras par un acide gras, l'acide Oléique que le Commerce fournit aujourd'hui dans un état de pureté suffisant et qui dissout d'une manière complète les alcaloïdes et leurs Sels à condition cependant de soumettre au préalable ces derniers à une dessiccation complète au bain-marie, à condition aussi de ne pas ajouter à la solution Oléique dans le but d'en augmenter la consistance de la Cire, de l'axonge ou du suif qui ne manqueraient pas de ppter instantanément l'alcaloïde en question; aussi quand la dissolution dans l'acide oléique obtenue au bain-marie, on se propose de lui donner la consistance d'une pommade, on ajoutera une proportion convenable d'acide Stéarique, puis après fusion de ce dernier, on enlève du feu et on agite jusqu'à refroidissement complet, on pourra ensuite pour masquer l'odeur toujours un peu désagréable de l'acide Oléique ajouter l'une ou l'autre huile essentielle.

Voici quelques formules de préparations de ce genre:

Oléé de Quinine:	Sulfate de Quinine 1.00	ac: oléique	10.00
" de Vératrine:	Vératrine 0,05	—	11.00
Oléo-stéaré de Quinine:	Sulfate de Quinine 1.00	—	7.50, ac. stéarique 2.50

Pour revenir un instant aux Ethérolés, ajoutons que le nouveau Codex prescrit l'emploi de l'Ether alcoolisé pour la préparation des teintures Ethérées (mélange de 712gr: d'Ether pur, anhydre et de 288 gr. d'alcool à 90°), mélange moins vaporisable, jouissant d'un pouvoir dissolvant moins restreint, d'une conservation plus facile; enfin comme l'Ether pur d'ailleurs l'Ether alcoolisé pourra parfaitement épuiser les substances par voie de déplacement per ascensum, ce liquide pouvant être refoulé par l'Eau sans qu'il y ait mélange bien sensible des 2 menstrues. Les Ethérolés sous l'influence de la lumière et surtout au contact de l'air subissent une altération spéciale, en effet les vapeurs d'Ether s'oxydent assez facilement en fournissant des produits acétiques.

Les Graisses Solides servent tantôt de dissolvants, tantôt seulement d'excipients, tantôt enfin elles jouent simultanément le rôle d'Excipients et de Dissolvants.

Elles servent à préparer des Onguents, Pommades ou Liparolés.

A ce sujet un mot de la Pommade Mercurielle; de tous temps on a été à la recherche d'expédients pour faciliter l'extinction du Mercure par le Corps gras et permettre de ne pas perdre trop de temps à cette terrible préparation: les uns emploient de l'axonge rancie ce qui avant tout n'est pas très recommandable; d'autres invoquent à leur aide le galvanisme, emploient un mortier en bronze, un pilon en fer, et prétendent ainsi déterminer une action galvanique qui, selon eux, doit favoriser l'extinction du Hg; action dont la raison d'être ne paraît pas bien plausible. Enfin un Italien Pomonti a imaginé un procédé qui permet d'obtenir en très peu de temps une extinction complète du métal et a déjà donné d'excellents résultats à bien des Expérimentateurs; voici de quelle manière il procède; il prend 250 gs: d'axonge fraîche, la mélange intimement avec 6 gs: de nitre en dissolution Concentrée, puis ajoute un Kilo de Hg par petites portions en triturant constamment; quand tout le Hg est éteint, résultat auquel on arrive dans un laps de temps très-court, on ajoute le reste de l'axonge (750 gs) et on mélange avec soin; seulement, chose digne de remarque, quoique on ne distingue plus de globules de Hg même avec une loupe assez forte, la pommade ne présente jamais immédiatement une Couleur aussi foncée que l'est celle de l'Onguent préparé par incorporation lente et longue trituration; cependant il paraît qu'en laissant le produit ainsi obtenu dans le mortier et au contact de l'air pendant quelques semaines on finit par obtenir pour peu qu'on y triture chaque jour qques minutes un produit ayant la Couleur Ordré. — Des Pharmaciens français ont reconnu qu'une dissolution Concentrée de $SO^3.NaO$, de $SO^3.MgO$ ou de tout autre sel employé dans les mêmes proportions conduisait exactement au même résultat.

Dans les Pays chauds on peut remplacer avec avantage l'Onguent gris qui a l'inconvénient de rancir assez rapidement par un amido glycérolé de mercure, c'est à dire que dans la préparation ci-dessus on remplace l'axonge par un poids égal de glycérolé d'amidon; avec cet excipient l'extinction du Hg se fait avec lenteur.

Cinquante-deuxième Leçon du 18.^{5}6.67.

Reste à dire quelques mots de la Pommade de Concombres & de la préparation dite Cold Cream. La Pommade de Concombres préparée avec le suc ne peut guère être employée que fraîche & sa conservation est assez difficile, car le suc lui-même est un produit fort altérable; voici un expédient qui dispense de préparer une provision de ce médicament et qui permet de faire de la Pommade de Concombres à toutes les Époques de l'Année: au lieu de retirer des Concombres le suc par expression, on en fait un alcoolat. On prend 16 p: de Concombres que l'on réduit en pulpe pour les faire digérer ensuite pendant 24 h: avec 1 p: d'alcool à 86°; on distille ensuite au B^{in}-Marie de manière à en retirer successivement 2 litres de liquide le premier marquera environ 19°B., le 2^{d} 16°B. on en opère le mélange & on obtient ainsi un produit permettant de préparer une pommade présentant toujours une odeur très-fraîche. On prend 375 gs: d'Axonge benzinée (obtenue en faisant digérer l'axonge avec 3 gs: de Benjoin par Kilo au bain-marie) et 125 gs: de Stéarine que l'on fait fondre ensemble au bain-marie; on bat jusqu'à refroidissement partiel et obtention d'une Consistance de miel et à une parfaite homogénéité, puis on y ajoute 60 gs: d'alcoolat obtenu ci-dessus; on bat dans un mortier jusqu'à incorporation du liquide alcoolique & interposition d'une quantité d'air suffisante pour que la masse soit bien légère et bien blanche.

Cold-Cream. Cette préparation plus fine que le Cérat et employée pour assouplir la peau & lui donner de la blancheur, renferme une assez forte proportion d'eau incorporée à un excipient gras; pour faciliter cette incorporation, on ajoute une faible proportion de Borax qui agit comme léger saponifiant et détermine un Commencement de Combinaison, d'où résulte une incorporation très-rapide; voici comment on procède: on fait fondre dans une Capsule en porcelaine & au bain-marie 20 gs: de cire blanche,

230/. 40gr: de Blanc de Baleine et 100gr. d'huile d'Amandes, puis on introduit le mélange dans un flacon de suffisante capacité également chauffé au bain-marie et renfermant 120gr. d'eau de roses et 3gr. de borax, et il suffit d'agiter le tout sans le concours du mortier pour obtenir immédiatement un mélange bien homogène.

Substances médicamenteuses obtenues par vaporisation
Distillation. Evaporation.

La distillation a pour but de séparer les Matières Volatiles d'une substance hétérogène de matières fixes ou moins volatiles, dans le but de recueillir les premières. Par l'Evaporation au contraire on chasse le liquide qui est sans utilité pour ne conserver que la matière solide.

La distillation doit toujours s'opérer à l'Ebullition & sous la pression ordinaire. Différents appareils sont employés pour l'opération des Eaux Distillées; disons un mot d'abord de la distillation en Général. Cette opération, inconnue des anciens, a été introduite en Europe par les Arabes; on peut distiller à feu nu, ou au bain de sable, ou encore au bain-marie ou enfin à des bains métalliques d'alliages fusibles.

Les anciens alchimistes employaient différents modes de distillation que l'on retrouve également chez les Pharmaciens du dernier siècle; ainsi on distillait per ascensum per latus, ou per descensum. La distillation per latus revient à peu de chose près à notre distillation moderne, nous y reviendrons tout à l'heure; quant aux 2 autres procédés employés par exemple pour la préparation de l'huile de Girofles (per ascensum), pour la distillation du zinc (per descensum) ils avaient pour résultat évident de soumettre la vapeur de la substance à distiller à une action prolongée d'une température élevée, d'où une altération plus ou moins profonde de la substance, la production de produits empyreumatiques qui donnaient évidemment aux médicaments ainsi préparés des propriétés thérapeutiques dont on ne trouvera plus traces dans les mêmes médicaments de nos jours préparés par des Méthodes plus rationnelles, partant d'une pureté moins sujette à caution. Cette observation s'applique aussi d'une manière plus restreinte il est vrai aux anciens appareils usités pour la distillation per latus; car il est impossible de ne pas reconnaître que les anciennes cornues et fartoutles anciens alambics (Têtes de Maure & autres) réunissaient toutes les conditions voulues d'une méthode irrationnelle: surface de chauffe faible, surface d'Evaporation plus faible encore, dégagement des vapeurs parcimonieusement ménagé, d'où évaporation lente, perte de combustible, action prolongée de la chaleur sur la substance déjà volatilisée. Ce sont des paysans de la Suède qui les premiers ont conçu l'idée d'alambics rationnels; de la façon dont ils devaient payer l'impôt sur les Eaux de vie (ils payaient une somme proportionnelle au temps que durait leur distillation) ils avaient évidemment tout intérêt à produire le plus d'eau de vie possible dans un temps donné, résultat auquel ils arrivèrent en se servant d'alambics larges, peu profonds, surmontés d'un chapiteau spacieux de manière à ménager aux vapeurs un dégagement rapide et munis d'un réfrigérant pouvant donner une condensation rapide & déterminer par suite comme une aspiration des vapeurs. Avec de semblables appareils économie de combustible, de peu point de surchauffe possible, pas de goût de brûlé, pas d'odeur empyreumatique.

En général pour distiller de petites quantités de liquide, on se sert de cornues en verre qui doivent être tubulées & construites de telle façon que le liquide vaporisé ne puisse pas se condenser à la partie supérieure & retomber dans la cornue; la tubulure doit être verticalement au-dessus du fond; comme récipient on se sert d'un ballon, ou du flacon mis directement en communication avec la cornue à l'aide d'une allonge. Pour des quantités de liquide plus considérables, on se sert avantageusement d'une grande cornue et du réfrigérant de Liebig. Enfin si l'on veut distiller une grande quantité de substance, on emploie l'alambic: celui-ci est composé de 3 parties 1° d'une Cucurbite espèce de chaudière qui doit être plus large que profonde, pour offrir une grande surface

à l'évaporisation, le fond doit en être légèrement concave intus; 2) d'un chapiteau construit de telle façon que les vapeurs ne puissent pas s'y condenser; 3) d'un réfrigérant: pour ce dernier on se servait autrefois d'un serpentin plongeant dans un tonneau rempli d'eau froide; on obtenait ainsi une condensation très rapide, mais ce serpentin a l'inconvénient (très sérieux en pharmacie) d'être difficile à nettoyer; on emploie de préférence deux tuyaux concentriques creux soudés entre eux et dans l'intervalle desquels vient se rendre la vapeur à condenser; ces tuyaux sont plongés dans une cuve d'eau froide qui se renouvelle au moyen d'un tube se rendant dans le fond du réfrigérant; l'eau chaude s'écoule par un trop plein supra; par cette disposition le tube servant de réfrigérant est sans cesse en contact extus & intus avec l'eau froide & présente l'avantage de se nettoyer facilement. _ Un appareil fort avantageux pour la préparation des eaux distillées est l'appareil Beindorff à l'aide duquel on peut faire de l'eau distillée simple, toute sorte d'eaux médicinales distillées à la vapeur & au bain-marie, d'autre part opérer très facilement & non moins rapidement des évaporations, des infusions, &

Pour distiller au bain-marie au dessous de $100°$, on augmente la pression, cas auquel la température d'ébullition s'élève plus ou moins au dessus de $100°$ en raison de la pression, ou ce qui est plus facile, on emploie en place d'eau de fontaine des dissolutions salines entrant également en ébullition au dessus de $100°$ ($CaCl$ & autres sels ayant une grande affinité pour l'eau, la retenant avec force; un liquide contenant 1/3 de son poids de $CaCl$ ne bout qu'à $120°$); remarquons cependant que dans ce cas le liquide seul atteint ces températures, la vapeur n'ayant toujours que $100°$ à la pression ordinaire.

De l'Eau distillée. Les eaux renferment en général en dissolution un nombre considérable de corps étrangers: on y trouve du CO^2, des bicarbonates, des nitrates (notamment dans celles qui coulent à ciel ouvert) des sels à base d'ammoniaque (car les pluies rencontrent fréquemment en traversant l'air du $NO^5 . HO$ ou du NO^3, surtout dans les temps d'orage) et autres composés presque aussi gênants quand il s'agit de préparer de l'eau distillée. En outre certaines eaux se trouvant dans le voisinage de lieux infects ou ayant parcouru des terrains riches en matières organiques en voie de décomposition, éprouvent une réduction plus ou moins complète de certains de leurs éléments (du SO_3^{4} par ex:) et renferment par suite des sulfures & même du HS. Ajoutons immédiatement qu'il est très difficile, sinon impossible d'obtenir de l'eau chimiquement pure, car quel que appareil que l'on emploie, la vapeur entraînera toujours en dissolution des traces minimes il est vrai, de la substance de l'appareil; cependant une eau ppée dans un alambic non sensiblement attaquable ni par l'eau ni par CO^2 dans les conditions ordinaires, en cuivre étamé par ex: se trouvera dans un état de pureté suffisant pour les usages pharmaceutiques, pourvu qu'elle ait été ppée avec les précautions que voici: remplir l'alambic aux 2/3, porter à l'ébullition pour chasser le CO^2 dissous & l'amo, rejeter les premières portions; quand le produit condensé ne précipite plus l'eau de chaux, de baryte ou l'acétate triplombique, on la recueille. Mais il peut arriver que l'eau en question contienne beaucoup de bicarbonates; dans ce cas il se dégagera du CO^2 pendant toute la durée de l'opération; ou bien elle peut contenir du $MgCl$, cas auquel une fois arrivée à un certain degré de concentration, elle dégagera du HCl; on remédie à ces deux inconvénients par une addition préalable d'eau de chaux qui transforme au premier cas les bicarbonates en carbonates fixes à cette température, et au second décompose $MgCl$ en formant $MgO.HO$ & $CaCl$ non décomposable à l'ébullition; enfin si l'eau renferme des composés ammoniacaux, on y verse du $PO^5 CaO. 2HO$.

Une eau distillée pure ne devra pas donner de trouble avec l'eau de chaux (présence de CO^2), ni avec le $NO^5 . BaO$, ni avec le $NO^5 . AgO$, ni avec l'oxalate ammonique (présence de produits minéraux entraînés mécani=

(...quement). Enfin l'eau distillée peut renfermer des matières organiques en voie de décomposition; le perchlorure d'or ou même un sel ferreux très-neutre pourront servir à en déceler la présence.

Cinquantième troisième Leçon. Du 20. 6. 67.

Des eaux Médicinales simples ou Composées.

La Composition des Eaux médicinales est parfaitement inconnue; qques unes à la vérité ont été mieux étudiées & sont mieux connues, comme par ex: les eaux de Laurier-Cerise, d'Amandes amères, de raifort, de cochléaria, &c... Quoiqu'il en soit la composition des Eaux distillées, généralement parlant, est assez complexe; ce ne sont pas seulement de simples Dissolutions d'huiles essentielles dans de l'Eau. Car si cela était, pourquoi cette grande différence entre les eaux réellement distillées et celles préparées par simple Dissolution de l'essence dans de l'Eau; notamment pour l'Eau de fleurs d'orangers; d'autre part on remplace souvent certaines eaux distillées plus ou moins douteuses comme les Eaux de tilleul, de laitue, de plantain; par de l'Eau distillée pure & simple, & cela à tort, car leur inertie complète est loin d'être absolument démontrée; toutes en effet possèdent des réactions chimiques plus ou moins nettes (ppté ou se troubler par l'acétate triplombique, par $AuCl^3$, action sur le papier de tournesol par suite de la présence tantôt d'acide acétique, tantôt de ppés ammoniacaux). Qques praticiens ppent les Eaux distillées ou certaines d'entre elles en étendant d'eau des dissolutions alcooliques concentrées d'éléosaccharum; c'est une véritable falsification, car d'une part l'essence simplement mélangée s'altère rapidement à la lumière, de plus le sucre ne tarde pas à subir la fermentation alcoolique puis acétique; les eaux ainsi préparées deviennent donc acides, et présentent une réaction qu'on essaie souvent de masquer avec de la magnésie, dont la présence d'ailleurs est facile à constater.

Depuis qques années les Conditions favorables à la production de bonnes eaux distillées ont été mieux étudiées et la préparation en est aujourd'hui plus rationnelle. Déjà en 1803 Descroizilles concluait de ses expériences qu'il fallait attribuer à la mauvaise Construction des appareils distillatoires la production de mucosités, de filaments, de louche enfin dans les Eaux médicinales, et que suivant l'appareil employé on obtenait une Eau plus ou moins limpide & agréable, de Conservation ± facile. Doit-on distiller les Hydrolats à feu nu ou à la vapeur? de nombreuses expériences ont fait connaître que le plus souvent la distillation à la vapeur fournit les meilleurs résultats; cela n'est pas le cas cependant pour les substances renfermant ou devant produire des essences plus denses que l'eau, difficiles à charrier par la vapeur d'Eau, ou pour les matières ligneuses d'un tissu Compact; dans ce cas on distillera à feu nu en ayant soin que la substance ne vienne pas toucher le fond de l'alambic (emploi de Diaphragmes). Cependant les substances fournissant des essences plus denses que l'eau pourront, quoique les points d'ébullition de ces essences soient fort supérieurs à 100°, être distillées au bain-marie en ayant soin d'élever la température du bain-marie à l'aide de substances avides d'Eau. — D'autre part devra-t-on employer les plantes ou parties de plantes à l'état frais ou après dessiccation? A un certain moment on avait complètement abandonné l'Emploi des plantes fraîches sous prétexte que l'Eau de végétation y renfermée devait nécessairement apporter un obstacle de plus à la Conservation des Hydrolats; aujourd'hui on est beaucoup revenu sur cette idée, et depuis l'adoption d'appareils plus rationnels, les plantes fraîches recommencent à fournir plus ou moins exclusivement à la ppration de nos hydrolats. Deux dispositions pourront être adoptées de préférence pour la ppration de bons Hydrolats de Conservation facile: ou bien on séparera les plantes ou parties de plantes du fond de l'appareil par un diaphragme assez exhaussé pour qu'on puisse recouvrir le fond de l'appareil d'une quantité suffisante d'Eau sans toucher à la substance;

ou encore au lieu de produire la vapeur dans l'alambic même, on pourra la produire dans un bouilleur spécial et l'amener par un tube de communication terminé à son extrémité en pomme d'arrosoir sous le diaphragme de l'alambic; dans l'un & l'autre cas étendre la substance sur le diaphragme en couche peu profonde & sans serrer, car moins on prend de substance à la fois, plus l'opération est rapide & parfaite moins l'action du feu ou d'une haute température est prolongée, garantie pour la facile conservation du produit; dans le premier cas, de plus, n'introduire dans l'alambic la substance à épuiser que quand l'eau se trouve le plus rapprochée possible de son point d'ébullition.

Les eaux distillées se preparent avec des plantes entières ou des parties de plantes (racines, bois, écorces, feuilles, fleurs, semences); règle générale, on ne doit employer que les parties les plus sapides & les plus aromatiques: ainsi on emploie les feuilles & les sommités fleuries dans les labiées et le Prunus lauro-cerasus, les racines & les fruits dans les Amomées, les fleurs, les écorces et les fruits dans les Aurantiacées, les écorces dans les Laurinées, les fruits dans les Ombellifères, &c.... Le plus souvent, si possible, on se sert des substances fraîches, néanmoins il est des plantes qui fournissent des produits plus sapides, plus agréables & plus riches en huile essentielle, quand on les emploie desséchées, c'est le cas pour les eaux de serpollet, de thym, d'origan, de tilleul, de sureau, et d'un certain nombre de fruits d'Ombellifères.

Les plantes destinées à fournir des eaux distillées devront être récoltées au moment de leur parfait développement et de leur plus grande richesse en pp^es aromatiques; on les prendra autant que possible dans un état de siccité relative, jamais par un temps humide ou encore recouvertes de rosée, sous peine d'obtenir des hydrolats filants, louchissant et d'une conservation fort difficile; par contre ne pas les récolter non plus par une grande chaleur de peur de subir des pertes irréparables en produits aromatiques. Les Hydrolats doivent être généralement limpides et transparents, à l'exception de ceux de Cannelle et d'Amandes amères. Les substances d'un volume considérable doivent d'abord être divisées; celles à tissu compact & serré pourront même sans inconvénient être soumises à une macération préalable. Si l'eau obtenue est surchargée d'essence, il faut l'enlever par filtration au moyen du vase florentin; les différentes fractions d'une même distillation doivent être mélangées avec soin à la fin de l'opération. Les Hydrolats ne doivent être employés que lorsqu'ils auront perdu l'odeur du feu; on les laisse pour ce motif débouchés pendant 2 ou 3 jours. Disons encore qu'on a remarqué que les eaux condensées à l'aide de la glace ou de la neige ont un bouquet plus fin que celles condensées dans les conditions ordinaires.

Les hydrolats doivent être conservés dans un lieu frais & à température constante. Les cruches en grès ne sont guère avantageuses pour conserver les hydrolats, à cause de leur porosité en vertu de laquelle les pp^es aromatiques contenus dans les hydrolats ne tardent pas à se dissiper totalement en traversant les pores du grès: ainsi une cruche en grès renfermant de l'eau de fleurs d'oranger, cette eau au bout de 6 mois à peine aura perdu toute son odeur; d'autre part ces récipients sont recouverts d'un vernis de nature minérale, vernis renfermant du NaCl & du $SiO^3 PbO$ et non entièrement insoluble dans les eaux distillées qui peuvent en dissoudre des proportions souvent notables à la faveur des autres pp^es y contenus, et devenir ainsi impropres à l'usage. C'est aussi pour cette raison que des récipients en cristal ne sont pas des plus (remarquables) recommandables, mieux valent encore des vases en verre ou bien en tôle étamée, ces derniers présentant un avantage au point de vue de la solidité; car pour ce qui est des estagnons en cuivre, l'usage en doit être complètement proscrit surtout pour les eaux de fleur d'oranger et de laurier-cerise. Enfin les hydrolats doivent être maintenus, dans l'intérêt de leur conservation, à l'abri de l'air & de la lumière, agents qui leur font éprouver une altération plus ou moins profonde.

Nous avons dit plus haut que les Hydrolats n'étaient pas que de simples dissolutions d'huiles éthérées dans l'Eau; ajoutons que l'Eau de laitue (par ex: pptela solution d'extrait d'opium; l'eau de Cannelle pptepar le BaCl, tandis que la solution aqueuse de cette essence (de Cannelle) ne le ppte pas. — L'eau de **fleurs d'Oranger** est qqfois pprée avec des feuilles, des tiges ou des orangettes; traitée par NHO^6 du commerce, la véritable aqua naphae donne une teinte rose que ne fournit pas l'eau artificielle.

Qques mots maintenant sur la plus importante des Eaux **Distillées**, l'eau d'Amandes Amères; pour la pprer, on pile les amandes, on les exprime à froid (l'huile obtenue de cette façon est parfaitement assimilable à l'huile d'amandes douces); on broie les tourteaux, on les place dans l'alambic sur un diaphragme recouvert d'une toile ou de paille hachée & lavée, puis on y verse la quantité d'eau prescrite, on abandonne pendant 24 ou même 48 heures à une température de 20° à 25°; dans ces conditions l'amygdaline ne tarde pas à se dissoudre dans l'Eau et à subir l'influence mystérieuse du ferment émulsine pour se dédoubler en $C^{14}H^6O^2$, en HCy, en glucose & en acide formique; on soumet ensuite à la distillation et l'on obtient une eau laiteuse chargée d'huile essentielle qui s'en sépare peu à peu & gagne le fond, mais qui se dissout ordt en totalité par l'agitation à la faveur du CyH.

Pour déterminer une réaction plus complète et la dissolution de la plus grande somme possible d'amygdaline, le professeur Pettenkoffer conseille de réduire les tourteaux en poudre grossière, d'en faire bouillir les 3/4 durant 30 minutes avec de l'eau, de manière à dissoudre la totalité de l'amygdaline y contenue, puis la masse étant de nouveau refroidie jusque vers 30°, d'y ajouter le dernier quart, fermer l'appareil & procéder à la distillation après mélange intime & contact de 24 heures; par ce procédé il est vrai la synaptase contenue dans les 3 premiers quarts se trouve entièrement coagulée & rendue inerte, mais il est démontré que le 1/4 de la synaptase contenue dans l'amande amère suffit amplement pour transformer la totalité de l'Amygdaline.

Par ce procédé on obtient une eau limpide, d'une odeur franche et l'huile essentielle qui s'en sépare est complètement incolore. — L'eau d'Amandes amères doit renfermer 1/00 de CyH anhydre; c'est un produit d'une conservation fort difficile; l'addition d'une seule goutte de $SO^3.HO$ par litre paraît en assurer la conservation pour un temps à peu près indéfini.

L'eau de laurier-cerise peut être distillée à la vapeur ou au bain-marie, comme la précédente elle doit ses propriétés à la présence de Hcy; il n'est donc pas inutile de savoir déterminer d'une manière rigoureuse la richesse d'une eau d'amandes amères ou de laurier-cerise en ppe actif, d'autant plus que la proportion de cet agent peut y varier considérablement & suivant la qualité des matières premières & suivant les conditions de l'Opération; même comme les produits condensés aux différents instants de la distillation sont loin d'être semblables, on fait bien de fractionner les produits par volumes égaux, et de doser l'Hcy de chacun de ces volumes; on arrêtera l'opération quand la somme de l'Hcy sera suffisante pour donner, après mélange des produits fractionnés un produit unique titrant 1/00 d'acide anhydre; d'autre part on peut être trouver dans le cas de vérifier si le titre d'une eau déjà ancienne s'est réellement maintenu, lequel on reconnaîtra encore par un dosage (parmi les produits d'altération de l'Hcy on a trouvé l'acide formique & l'ammoniaque, or la présence de l'acide formique ne gêne en rien le dosage par les procédés que nous allons décrire). Autrefois on dosait Hcy à l'état de AgCy, à cette fin on ajoutait du NaO^6 jusqu'à cessation de ppté; celui-ci recueilli, lavé & séché était pesé et conduisait ainsi au poids de CyH contenu dans le volume d'eau expérimenté; ce procédé est long & sujet à erreur; il vaut mieux employer le suivant indiqué par Liebig & fondé sur la ppté que possède le CyAg de former avec les Cyanures alcalins des sels doubles solubles: on dissout 0.345 de NaO^6 dans 60cc: d'eau distillée; 3cc: de cette liqueur correspondent à 0.005 gr de CyH; d'un autre côté on prend un poids connu de l'Eau à examiner; on la rend alcaline par addition de KO.HO et on y ajoute un peu de NaCl; puis on y introduit à l'aide d'une burette graduée

Des traces de $SO^3.HO$ donnent la même coloration avec l'Eau dist: d'oranger naturelle —

Le dosage de CyH à l'état de CyAg est long, car le ppté que l'on obtient est souvent lent à se déposer, il faut donc tâtonner quant à la quantité de NaO^6 à y ajouter en outre le ppté, après lavage & dessiccation est souvent assez difficile à détacher du filtre.

de la solution de NaO^5 AgO Cy^2 tant que tout l'HCy n'est pas changé en AgKCy²; il n'y a pas trace de ppté, car il ne peut se former d'autre ppté que celui d'AgCl et celui-là ne se formera comme le démontre l'expérience qu'autant que tout l'HCy aura été transformé en sel double soluble; on devra donc cesser l'addition de (CyH) NaO^5 quand on verra apparaître un ppté persistant de AgCl, ce ppté indique donc la fin du dosage et le moment de lire le volume de solution argentique employé, volume qui conduira à la détermination de l'HCy.

On peut également employer un autre procédé basé sur un ppe analogue mais où la fin de la réaction est indiquée non par un ppté, mais par une coloration; M. Buignet en effet prépare une solution de SO^4Cu cristallisé renfermant 23g,09 par litre; d'autre part il prend un volume connu de l'eau à analyser, y ajoute un léger excès d'AmO, puis y verse la solution cuivrique au moyen d'une burette graduée au 1/10 de cc; on s'arrête dès qu'on voit paraître une coloration bleue (cette teinte due à la réaction d'AmO sur un excès de sel de cuivre ne se produit évidemment que lorsque tout l'HCy de la liqueur a passé à l'état de CuCy (AgCy) AmCy); chaque 1/10 de cc. de la liqueur Buignet correspond à 0gr.001 de CyH.

Cinquante-quatrième Leçon du 25.6.67

Les **Huiles essentielles** sont rarement préparées par le pharmacien; un mot cependant sur cette classe de corps: les essences préexistent pour la plupart dans les végétaux: il n'y a d'exception que pour celles de certaines rosacées (amande amère, amande du prunier, du cerisier, fleurs du pêcher, f[euil]les de laurier-cerise) et pour celles des crucifères (moutarde, raifort &c...) Disons d'abord à propos de l'essence de moutarde qu'elle est âcre, caustique et ne s'emploie que pour l'usage externe, encore ne doit-on l'employer que diluée dans l'alcool par ex: elle est le résultat de l'action de l'eau sur un sel particulier, le myronate de potasse, soluble dans l'eau, sous l'influence d'une matière albuminoïde jouant le rôle de ferment, la myrosine, coagulable par la chaleur comme l'émulsine de l'amande amère; c'est dire que l'on devra pour sa ppration employer les mêmes précautions que pour celle de l'essence d'amandes amères.

Les essences se retirent ordt des plantes fraîches; il en est néanmoins qui existent en plus forte proportion dans les plantes desséchées: ainsi pour le tilleul, le sureau, l'origan, le thym, le serpollet, pour l'origan par ex: 25 kilos d'origan frais ne donnent que 6gr d'essence, desséché, 16 gr.

Pour la récolte des plantes ou parties de plantes devant servir à l'extraction d'huiles essentielles, elle devra être faite dans les conditions que nous avons indiquées au sujet des eaux distillées, &c dans l'intérêt du rendement. Les essences s'obtiennent en grande majorité par distillation; cependant il est des plantes qui renferment des essences si fugaces ou en si faible proportion qu'il est impossible de les en retirer par distillation; dans ce cas, si la proportion d'essence est excessivement minime, on en prépare des alcoolatures ou dissolutions alcooliques obtenues par distillation au bain-marie (ppes odorants du tilleul, du jasmin, de la violette, du réséda); si cette proportion est un peu plus forte, on fait intervenir les corps gras qui entraînent l'essence en dissolution, on peut obtenir ainsi en mettant en contact une même quantité de corps gras avec des quantités considérables de fleurs par ex: une dissolution grasse assez chargée d'essence et qui pourra la céder ensuite par un traitement ultérieur (ex: essence de roses ppée en Orient, essence de lis). — D'autre part les essences qui se trouvent dans les écorces des Hespéridées (péricarpe) s'en retirent avantageusement par simple expression, dans un sac de lin ou de coutil, des zestes préalablement transformés en pulpe à l'aide d'une râpe fine; on obtient ainsi un produit plus ou moins chargé de ppes mucilagineux que l'on laisse déposer dans un vase profond & peu large; après quelques jours de repos, on décante la couche supérieure d'huile essentielle, qui ainsi ppée présente une odeur bien plus suave que par distillation avec de l'eau. — Parmi celles qui s'obtiennent par distillation, il en est que l'on distille sans l'intervention de l'eau, comme par exemple l'essence de térébenthine; cette essence pour le dire en passant, attire rapidement l'O de l'air on ne pourrait pas conserver K ou Na sous du $C^{20}H^{16}$

Mais la plupart ont besoin de l'intervention de l'Eau, quelques-unes même de l'Eau salée que l'on emploie dans le but d'élever le point d'ébullition dans le cas des huiles essentielles présentant un point d'ébullition élevé); néanmoins il ne faut jamais prendre que la quantité d'eau strictement nécessaire; les essences qu'on obtient ainsi sont celles des Labiées (Hysope, Lavande, Mélisse, Menthe, Origan, Sauge, Romarin, &c...) des Synanthérées (Absynthe, Tanaisie) des Ombellifères (Anis, fenouil, Carvi, &c...) Avant de parler de leur mode de préparation, un mot de leur Conservation; les essences sont toutes plus ou moins altérables à l'air, elles s'épaississent et finissent parfois par présenter une couche résineuse à la surface; l'essence d'amandes amères conservée dans des flacons mal bouchés finit par se transformer complètement en $C^{14}H^{6}O^{4}$. Il n'est donc pas superflu de les conserver dans de petits flacons de manière à ce qu'un même flacon ne soit pas trop longtemps en vidange, enfin on doit les maintenir à l'abri de la lumière.

Si l'on n'a pas à agir sur des masses trop considérables on procède avantageusement à la distillation de la manière suivante; comme support pour les plantes on emploie un diaphragme en fil de fer qu'on fixe à une certaine distance au-dessus du niveau de l'Eau, & l'on n'y introduit les plantes que lorsque l'Eau est en pleine ébullition (cela pour les substances à tissu lâche; quant aux parties de plantes qui présentent des cellules à parois plus résistantes, écorces, bois & autres, il n'est pas inutile de leur faire subir au préalable une macération plus ou moins prolongée avec une Qté suffisante d'Eau). Mais si l'on opère sur de grandes quantités, on se sert au lieu d'alambic d'un bouilleur qui communique au moyen d'un tuyau terminé en pomme d'arrosoir avec un grand tonneau à double fond, dont le supr est en toile métallique et sert de support à la substance à distiller; le tube du générateur s'ouvre sous cette toile métallique, de telle sorte que la vapeur balaie la substance à épuiser et entraîne les particules volatiles, cette vapeur à la sortie du tonneau est ensuite condensée à la manière ordre & vient se rendre dans le vase florentin; dans le cas d'une essence moins dense que l'Eau on peut ensuite la recueillir pure, en engageant au moyen d'un bouchon dans le col de la Carafe un tube ouvert aux 2 bouts; l'essence restera dans ce tube au fur & à mesure qu'elle passe & se séparé de l'Eau; pour la retirer il suffit de fermer avec le doigt l'ouverture supre du tube, avant de retirer celui-ci du vase florentin. Pour les essences plus lourdes, on se sert d'un vase portant outre la tubulure infra un trop-plein par où le liquide s'écoule, après que l'huile s'en est séparée; pour recueillir celle-ci il suffit de boucher le trop-plein et quand le niveau de l'Eau aura monté d'une certaine quantité, la pression qu'elle exerce est suffisante pour faire monter l'essence dans la tubulure adaptée au fond du vase et pour l'expulser de la sorte. On pourrait encore se servir avec avantage d'un entonnoir à robinet.

L'Alcool autre que celui du vin ne devrait pas à la rigueur être employé en pharmacie; car quelque autre origine qu'il ait et avec quelque soin qu'il ait été rectifié, il renfermera toujours des traces plus ou moins notables d'huiles volatiles lui communiquant une odeur & surtout un goût désagréables; on pourra cependant enlever la presque totalité de ces mauvaises qualités à ces alcools commerciaux ayant une autre origine que le vin en les soumettant successivement à l'action de la KO.HO et du Charbon par distillations au bain-marie; la KO.HO s'emparera de la majeure partie de ces types odorants, le reste sera absorbé par le charbon. On a également conseillé d'agiter les alcools mauvais goût avec de l'huile d'olives, mais celle-ci ne dissout que partiellement les essences étrangères.

L'alcool commercial n'est jamais anhydre; le plus concentré du Commerce marque 92°; on emploie en pharmacie l'alcool à 3 degrés différents, à 85°, à 90° et à 100°; l'alcool destiné à préparer ces différents degrés de Concentration ne doit d'abord devenir ni louche ni opalin par addition d'Eau; évaporé sur la main il ne doit pas laisser de résidu présentant une odeur désagréable, nauséabonde. Pour concentrer d'avantage l'alcool du commerce, on

qu'à une température de beaucoup supérieure à 100°; ainsi à 400 il perd 3 HO, à 200 seulement un 4e, & ce n'est que vers 3000 ou 4000 qu'il perd les 2 derniers équivalents.
Généralt les alcoolats se préparent avec de l'alcool à 80° mais dans certains cas (Alcoolat vulnéraire, garus) on ne doit employer que de l'alcool à 60°. L'alcoolat de Garus se prépare en distillant de l'alcool à 56° sur de l'aloès, de la Myrrhe, de la Cannelle, des clous de girofle, des noix muscades, ajoutant au produit une teinture de Vanille & de Safran, plus du sirop de Capillaire; on ajoute en dernier lieu de l'eau de fleurs d'oranger.

Commence par le soumettre à une distillation pure & simple au bain-marie, en ayant soin de ne pas aller jusqu'à l'ébullition de l'eau du Bain-marie, et mettant à part les 2/5 qui passent d'abord et qui pourront marquer 90° & même 92° si l'alcool point de départ en marquait 85°; les 3/5 autres sont ensuite distillés plus rapidement & pourront servir à d'autres usages. De cet alcool ainsi rectifié au bain-marie on prendra 3 litres que l'on fera digérer à une température de 25° environ pendant qques jours sur 1100 gr de CO_2KO desséché, en agitant fréquemment; ce sel ne tarde pas à se tuméfier en absorbant une bonne portion de l'eau contenue dans l'alcool, son aspect étant devenu stationnaire, on décante le liquide surnageant et on le distille au bain-marie; le produit de cette 2de opération marquera environ 95°. Veut-on obtenir de l'alcool anhydre à 100° on devra faire intervenir des substances fort avides d'eau et ne l'abandonnant pas même à l'ébullition, il faut donc quasiment rendre l'eau fixe; on y arrive à l'aide du CaCl ou du CaO; seulement on fait bien d'employer du CaCl pur et fondu ou de la chaux vive préalablement délitée puis calcinée dans un creuset de Hesse, sans quoi on risquerait d'obtenir un alcool plus ou moins odorant; on met donc en contact dans le bain-marie même l'alcool à 95° avec 30% de CaO vive ou de CaCl fondu sans chauffer d'abord, car l'avidité avec laquelle ces deux composés anhydres absorbent le peu d'eau contenu encore dans cet alcool ne tarde pas à élever la température à un degré suffisant pour commencer la distillation; ce n'est que vers la fin qu'il faut un peu chauffer. Il est vrai que ces deux composés déshydratants retiennent des traces d'alcool; mais on obtient ainsi de l'alcool à 100°, corps excessivement avide d'eau, attirant avidement l'humidité répandue dans l'atmosphère, devant par suite être conservé dans un flacon bien bouché, produisant sur la muqueuse un sentiment de brûlure. — Un alcool réellement anhydre devra ne modifier en rien la couleur du SO^3CuO préalablement privé de son eau de cristallisation, par suite complètement blanc; s'il renfermait de l'eau, ce sel ne tarderait pas à se transformer en tout ou en partie en sel cristallisé, hydraté, bleu; s'il renfermait de l'eau, un fragment de baryte anhydre qu'on y plongerait ne tarderait pas à s'y déliter.

C'est avec de l'alcool à différents degrés de concentration (l'alcool absolu toutefois excepté) que l'on prépare les **Alcoolats**, liquides obtenus par distillation de ces différents alcools sur des matières médicamenteuses, ord^t aromatiques. Les alcoolats sont simples ou complexes; parmi les alcoolats simples, on fait bien pour les substances à tissus compactes de leur faire subir une macération préalable. C'est surtout la préparation des alcoolats qui exige l'emploi d'alcools bon goût & purs de toute odeur amylique; tous ces produits s'obtiennent par distillation au bain-marie; si l'on emploie comme réfrigérant la neige ou la glace, on obtient des produits bien plus suaves; les alcoolats gagnent par l'âge, & sont loin d'être aussi altérables que les hydrolats; cependant on fait bien de les conserver dans un lieu frais.

Les médicaments obtenus par **Évaporation** sont les Extraits, les Sirops, les Mellites, les Pâtes et les Pastilles.

Un Extrait est toujours le résultat mou, presque solide ou sec de l'évaporation d'un suc naturel ou artificiel; le suc point de départ de l'extrait provient ord^t d'une plante ou partie de plante, rarement on le prépare avec des substances de nature animale; les extraits doivent par conséquent représenter sous un plus petit volume les ppés médicamenteux contenus dans les substances d'où ils émanent. On divisait autrefois les extraits soit d'après le véhicule employé en extraits aqueux, vineux, acétiques, alcooliques & éthérés, soit d'après leurs pptés pharmacodynamiques en extraits amers, astringents, antispasmodiques, narcotiques & narcotico-âcres; le nouveau Codex admet encore 5 catégories d'extraits: 1°) Ceux qui sont ppés avec le suc du fruit (Roob de Nerprun, de sureau); 2°) Extraits ppés avec le suc des plantes entières ou de leurs parties (Cigüe, Aconit, Belladone, Laitue); 3°) Extraits ppés par l'intermède de l'eau ou Ext: aqueux;

La calcination de la chaux devant servir à déshydrater l'alcool ajoutant la destruction complète des matières organiques qu'elle peut renfermer, on ne devra employer dans ce but qu'une chaux foisonnant beaucoup avec l'eau et non point une chaux hydraulique. L'emploi du CaCl anhydre est aussi rationnel que celui de la CaO, car il faut une chaleur considérable pour amener la déshydratation totale de la chaux hydratée; le CaCl cristallisé ne perd également son eau de cristallisation

Cinquante-cinquième Leçon. Du 27.6.67.

(Aunée, Ratanhia, Quina, Digitale); 4°) Extraits pprés par l'intermède de l'alcool à 60° ou 80° (Digitale (flles sèches), aconit, belladone, ipéca); 5°) Extraits pprés par l'intermède de l'Ether.
— La ppration d'un Extrait se compose toujours de 2 opérations: 1°) Extraction du Suc; 2°) Evaporation de ce dernier dans les meilleures Conditions possibles. C'est surtout quand il s'agit d'extraits qu'on devra apporter les soins les plus méticuleux à la récolte de la matière première, et tenir compte pour les Plantes ou parties de plantes, de l'influence du terrain, de l'exposition & du climat et surtout de l'âge de la plante & de l'époque de la Récolte. La substance première récoltée, il s'agit d'en extraire le suc; veut-on le Suc naturel, on aura recours à la Contusion suivie d'expression; doit-on partir du Suc artificiel, on fera intervenir les différents dissolvants prescrits en se conformant aux règles que nous avons Etablies précédemment à l'article Sucs naturels & Artificiels. — Dans toute plante on peut considérer le tissu fondamental ou Squelette, matière inerte (cellulose), puis des ppes généralement répandus dans l'organisme végétal (matières Gommeuses, amylacées, albuminoïdes, sucrées, &c.), enfin des ppes particuliers à la plante ou même à la partie de plante, ppes auxquels la substance doit ses pptés médicamenteuses Spéciales; ce sont ces derniers qui doivent se trouver en totalité dans l'extrait, quant aux Corps neutres énumérés en second lieu, on doit nécessairement dans la ppration de l'extrait les éliminer autant que faire se peut, sans l'altérer & sans compromettre sa Conservation future.

Si nous appliquons ces idées aux sucs artificiels, nous voyons que ces Sucs renferment en dissolution de l'albumine végétale et à la faveur de cette albumine en suspension des ppes amylacés, résineux même & de la chlorophylle; or il sera facile d'éloigner ces ppes inertes en faisant bouillir le suc obtenu de manière à coaguler l'albumine qui entraînera dans les mailles du Coagulum toutes les matières insolubles maintenues en suspension; une filtration soignée nous fournira le suc dépuré & prêt à l'évaporation. Quant aux Sucs artificiels, le Codex prescrit de ne les préparer que par macération; de cette façon on écarte l'influence altérante d'une température élevée prolongée et on ne dissout que les ppes véritablement solubles.

Passons à l'Evaporation; on a depuis longtemps observé que l'emploi prolongé de la chaleur dans le but de concentrer un suc (surtout quand on évapore à feu nu) est une Cause de détérioration de tout ou partie de la substance; il est d'ailleurs démontré que dans les Conditions de l'Evaporation à feu nu, la masse noircit, cesse d'être complètement soluble et finit par renfermer une matière foncée en Couleur insoluble dans l'Eau (apothème) mais soluble dans l'eau alcaline et ayant beaucoup d'analogie avec les produits humiques. Cette formation de matières humiques riches en C est due à une véritable Combustion partielle du suc ou plutôt des substances y renfermées par l'O de l'air, combustion facilitée par une chaleur prolongée; et en effet dans toute évaporation mal soignée d'un suc naturel ou artificiel, l'O brûle une pportion variable d'H, cette combustion une fois commencée ne discontinue plus avant dessiccation Complète au produit lequel se trouve par suite plus riche en C que ne l'étaient primitivement les substances en dissolution dans le suc, d'où la Couleur plus foncée. Il est évident que l'O ne se bornera pas à modifier, à humifier p. a. d. les Corps neutres que contient tout extrait, mais que bien au Contraire il attaquera tout aussi facilement les ppes spéciaux & médicamenteux y Contenus; un extrait présentant une Couleur foncée, incomplètement soluble dans le véhicule primitif, donnant une solution n'ayant plus la même Couleur que le suc naturel ou le macéré dont il doit être l'expression, ne peut donc pas avoir conservé intactes ses propriétés thérapeutiques et doit être considéré comme un médicament mal ppré, souvent dénué de valeur médicamenteuse. Il est donc de la plus haute importance de donner tous les soins à l'Evaporation des extraits et de suivre à ce sujet les indications du Codex, c. à d. de n'évaporer qu'au bain-marie dans des Vases présentant une large Surface, ensuite de n'évaporer qu'une faible quantité de suc à la fois de manière à n'avoir qu'une faible profondeur de liquide et en sorte que nulle portion du suc ne subisse une action trop prolongée de la chaleur; enfin pour hâter l'Evaporation, on pourra

Cinquante-sixième Leçon du 2.7.1867.

se servir avec avantage d'un agitateur.

Par ce procédé on obtient des extraits fort convenables ; mais pour préparer réellement des produits qui soient l'expression réelle de toutes les propriétés médicamenteuses de la substance mère, et que soient complètement solubles dans le véhicule primitif en donnant des liqueurs présentant la même couleur que celle qui a servi à les former, il faut nécessairement supprimer les deux causes altérantes, chaleur et air ; il faut, comme le fait M. Grandval, évaporer dans le vide.

Pour en revenir un instant aux extraits préparés avec les Sucs naturels, nous dirons que le Coagulum qui se forme par l'action première de la chaleur sur le suc paraît réellement entraîner des proportions variables de principes actifs ; aussi quelques praticiens conseillent-ils de ne point jeter ce coagulum, mais de l'épuiser à part par de l'eau alcoolisée, d'en faire une forte teinture hydroalcoolique que l'on ajouterait ensuite au suc dépuré avant l'évaporation ; d'ailleurs les fameux extraits de Stoerk qui ont eu tant de renommée en Allemagne, mais qui aujourd'hui sont à peu près abandonnés, se préparaient en portant sur le feu les Sucs narcotiques (de ciguë par ex.) recueillant le coagulum à part et l'ajoutant par après au liquide filtré et convenablement évaporé. Stoerk additionnait ensuite le tout d'une certaine proportion de poudre de la plante ou partie de plante, dans le but d'en faciliter la conservation.

Certains extraits préparés à consistance molle se conservent difficilement et sont sujets à moisir ; généralement parlant ce n'est qu'évaporés à siccité que les extraits se conservent avec toutes leurs propriétés ; pour obtenir ce résultat, le Codex prescrit d'étendre l'extrait sur des assiettes et de les porter dans une étuve chauffée entre 25° et 40° ; cette méthode a l'inconvénient de laisser l'extrait trop longtemps en contact avec l'air chauffé ; il vaut mieux évaporer à la vapeur dans une capsule ou sur des tables creuses sur lesquels on fait couler l'extrait en filet très mince ; tous les extraits Grandval sont évaporés à sec. — Mais il est des extraits qu'on ne parvient pas à sécher complètement ou qui sont tellement hygrométriques qu'ils deviennent humides au bout de très peu de temps ; on broie ces extraits aussitôt que desséchés, avec une matière inerte non hygrométrique (sucre de lait ord.) ; Guillermond conseille l'emploi de la Gomme) dont on ajoute une proportion exactement déterminée à l'extrait encore chaud ; on broie rapidement le tout ensemble et on serre avec soin le mélange devenu homogène et encore chaud dans des flacons bien secs qu'on ferme hermétiquement.

Pour la préparation des Sucs artificiels, on opère en général à froid et par lixiviation per ascensum ; cependant le gayac est épuisé à l'ébullition. Quant aux Extraits alcooliques on les prépare ordt avec de l'alcool à 60° ; cependant les extraits de noix vomique, de fèves de Calabar sont préparés avec de l'alcool à 80° ; pour cette classe d'extraits, on opère également par déplacement, on distille la solution alcoolique au bain marie pour en retirer l'alcool qui pourra servir ultérieurement à une préparation semblable (Ipéca, Digitale) ; les extraits alcooliques ne renferment pas de principes amylacés. Comme exemple d'un extrait éthéré nous citerons celui de Fougère Mâle : cette dernière renferme un corps gras huileux et une matière résineuse ; pour en opérer la dissolution, il faudra enlever les squames extérieures. Les vapeurs d'éther constituent comme on le sait par leur mélange avec l'air une atmosphère explosive fort dangereuse ; il est donc nécessaire d'opérer l'épuisement par l'éther dans un appareil à déplacement hermétiquement fermé et d'effectuer la distillation de la solution extractive éthérée dans une cornue munie d'un long récipient bien refroidi de manière à obtenir une condensation complète des vapeurs éthérées ; même observation pour les extraits éthérés de Semen Contra et de Cantharides.

L'extrait de Garou se fait à l'aide d'un mélange d'alcool et d'éther ; c'est encore à l'aide de pareils mélanges qu'on purifie souvent certaines résines ou gommes-résines commerciales ou que l'on effectue l'extraction directe de ces produits. Ainsi pour obtenir de la Résine de Scammonée pure on épuise le produit commercial par de l'alcool à 80° ; les différentes liqueurs alcooliques réunies sont ensuite décolorées par le noir animal et enfin on distille. Pour

Comme exemples de l'avantage qu'il y a à opérer les Sucs artificiels aqueux à froid, nous citerons les extraits de Digitale et de Séné ; en effet la Digitaline est susceptible d'une décomposition sous l'influence d'une chaleur prolongée ; d'autre part la poudre de Séné, la Cathartine est tout aussi soluble à chaud qu'à froid ; mais le Séné renferme en outre de ce principe purgatif une matière théinoïde soluble à chaud et qui irriterait les muqueuses de l'appareil digestif interne ; il est donc indispensable d'opérer à froid.

 extraire la résine du Jalap, on coupe cette racine en tranches, et on commence par la traiter par l'eau bouillante dans le but d'enlever les ppes amylacés et gommeux qui englobent complètement la matière résineuse; quand l'eau bouillante ne trouve plus rien à dissoudre, on dessèche et on épuise par l'alcool; la dissolution alcoolique est ensuite distillée et le résidu de cette distillation est repris par l'eau bouillante qui entraîne en dissolution les matières colorantes tandis que la résine pure est pptée.

Pour purifier la Gomme Ammoniaque, on commence par l'émulsionner avec de l'eau; le liquide lactescent ainsi obtenu est ensuite additionné d'une qté suffisante d'alcool concentré pour que le tout marque 60° centigrades; on filtre et on retire l'alcool par distillation.

Un mot des Emplâtres: Médicaments destinés à être appliqués sur la peau, se rapprochant des onguents par leur composition, mais en différant par leur plus grande consistance. On les divise en Onguents emplâtres ou Rétinolés solides et en Emplâtres proprement dits ou Stéarates. La prpration des premiers est la même que celle des Onguents; seulement quand la masse est un peu refroidie, on les malaxe avec les mains mouillées ou enduites d'un peu d'huile (selon la composition de l'Emplâtre) - on la divise par parties que l'on façonne en magdaléons, en la roulant sur des tables. Nous ne parlerons ici que de la prpration de l'Emplâtre simple, sur laquelle se calque la prpration de tous les emplâtres proprement dits. Mettez dans une grande bassine 2 Kilos de PbO, autant d'axonge ainsi que d'huile d'olive, puis ajoutez 4 Kilos d'eau, et tenez la matière en ébullition en agitant continuellement jusqu'à ce qu'elle ait atteint une couleur blanche et qu'une petite partie projetée dans l'eau froide prenne une consistance emplastique; de grosses bulles qui se produisent à la surface indiquent d'ailleurs ce moment. Laissez refroidir aux 3/4 & faites des Magdaléons (Codex). La réaction de la PbO se fait mieux en la projetant par petites portions dans le mélange bouillant des corps gras et de l'eau; pendant l'ébullition on remplace l'eau qui s'évapore par d'autre bouillante. Cet emplâtre est une véritable combinaison saline, parfaitement assimilable aux savons; en effet comme dans la prpration de ceux-ci, il y a mise en liberté de glycérine & formation de sels à acides gras. Aussi MM. Gélis & Pfaff ont-ils proposé de le prprer par double décomposition d'un soluté de savon par l'acétate de plomb liquide; mais on obtient ainsi un produit trop cassant. L'emplâtre simple est l'excipient de la plupart des emplâtres composés. Nota. Il est bon de calciner la litharge avant de s'en servir pour détruire les matières organiques & le carbonate qu'elle renferme toujours. — Dans les Emplâtres composés il entre souvent des gommes résines; on a proposé de les dissoudre à chaud dans de la térébenthine additionnée d'un peu d'essence, de passer la dissolution & de l'incorporer à l'emplâtre fondu et de l'agiter jusqu'à refroidissement. On obtient un produit bien plus beau en dissolvant les gommes-résines dans de l'alcool à 21°, filtrant, évaporant au bain-marie jusqu'à consistance d'extrait mou et incorporant en cet état dans l'Emplâtre fondu mais ayant déjà repris une certaine consistance.

On appelle Saccharolés des médicaments qui ont pour caractère commun de contenir une forte proportion de sucre qui agit dans plusieurs d'entre eux comme condiment et qui permet de conserver beaucoup de matières qu'on ne peut se procurer toute l'année en bon état. Les Saccharolés sont liquides, mous ou solides; les premiers sont les Sirops & les Mellites, les seconds sont les Pâtes, Gelées, Conserves; enfin les Elaïosaccharums, saccharures, tablettes, pastilles constituent les Saccharolés solides.

I°. Saccharolés liquides. A/ Sirops.

Médicaments liquides amenés au moyen du sucre à une consistance telle qu'ils coulent lentement, ils ont donc une consistance visqueuse et ne sont autre chose que des dissolutions concentrées de sucre dans des véhicules très variés (eau, vin, vinaigre, sucs naturels ou artificiels, solutions, &c...) L'emploi des Sirops présente les avantages suivants:

1°) D'offrir la matière médicinale avec une saveur agréable ou moins désagréable;

2°) de présenter toute l'année dans un bon état de Conservation des matières non susceptibles de se conserver Seules; 3°) De fournir au médecin des dissolutions toutes prêtes & dans un état de concentration Constant.

Le Sirop simple peut s'obtenir par simple dissolution du sucre dans l'eau dans des proportions déterminées; on peut le préparer à froid ou par Coction & clarification selon que l'on emploie du sucre plus ou moins pur. Il est toujours avantageux d'employer du sucre 1er blanc pour la préparation de ce Sirop; on prend ordt par Kilo de Sucre 600gr. d'eau, on dissout, on fait jeter un bouillon et l'on passe; si l'on se sert de sucre de qualité inférieure il faut prendre le blanc d'oeuf & le noir animal pour décolorer & clarifier le Sirop; voici comment on procède: pour 10 Kilos de Sucre on prend un blanc d'Oeuf que l'on bat dans un litre d'eau; d'autre part on dissout le sucre dans 5 autres litres, on porte lentement à l'Ebullition et on ajoute par petites portions l'Eau albumineuse en ayant soin d'enlever au fur & à mesure les Ecumes qui se produisent. Suivant d'autres cette proportion d'albumine serait insuffisante et il faudrait prendre sur 30 Kilos de Sucre 2 Kilos de noir animal lavé et 10 blancs d'oeuf; on humecte le noir avec de l'Eau et on le verse sur le sucre; on ajoute 15 litres d'Eau et on porte sur le feu; d'autre part on bat les blancs d'oeuf avec 2 litres d'Eau et on projette par portions dans le Sirop bouillant. Quand le Sirop est suffisamment concentré, on le jette sur une flanelle et on le conserve dans des bouteilles sèches. Un Sirop pour être d'une Conservation facile doit être amené à une bonne Consistance: en effet est-il trop liquide, il fermente au bout de très peu de temps, se trouble et se recouvre d'une espèce de végétation; si au contraire il est trop concentré, il Cristallise et les cristaux s'accumulant peu à peu le liquide surnageant finit par être trop liquide, et ne contenant plus assez de sucre, il entrera en fermentation & prendra une saveur aigre & désagréable.

Pour Constater le degré de Cuite d'un Sirop, on peut se servir: 1°) de la Balance: un bon Sirop doit renfermer 31 parties de sucre sur 16 d'Eau; 2°) du Thermomètre qui doit marquer 105° dans un sirop bien cuit et bouillant; 3°) de l'Aréomètre de Baumé; bouillant un Sirop simple convenablement Cuit doit marquer entre 30° & 31°, il marquera 35° après refroidissement; 4°) du Densimètre auquel le Sirop doit marquer entre 1.26 & 1.30.

Cinquante-septième Leçon. Du 4.37.67

La préparation des Sirops Médicamenteux varie selon la nature du véhicule employé. Ainsi pour les Sirops aromatiques l'Ebullition n'est pas toujours possible, si l'on ne veut perdre la majeure partie du pp aromatique; les Sirops pprés avec des Sucs de fruits ne doivent pas être soumis à une ébullition aussi prolongée que le Sirop simple, leur concentration doit être bien moindre. D'autre part la clarification au blanc d'oeuf ne peut pas servir pour les Sirops renfermant des acides organiques, ces acides maintenant l'albumine en dissolution et l'empêchant de se coaguler à l'ébullition; comme le blanc d'oeuf renferme de la soude, il reste à savoir si l'emploi n'en présente pas des inconvénients pour la Clarification des sucs astringents ou des Sirops de fleurs (de violettes par ex:) dans ces différents cas on pourra utiliser avec avantage pour la clarification une pâte bien homogène pprée avec du papier à filtrer. Ajoutons encore qu'on devra éviter avec soin l'emploi de sucre renfermant de la chaux quand il s'agit de pprer des Sirops astringents & surtout des Sirops faits avec des pétales floraux comme celui de Violette par ex: Enfin le sucre destiné à la préparation des Sirops devra être non pas pulvérisé, mais cassé en gros morceaux, dans cet état il absorbera par capillarité le véhicule dissolvant et passera peu à peu à un état voisin de la dissolution; ce n'est que dans cet état que l'on doit appliquer la chaleur & cela avec beaucoup de prudence, de peur d'altérer la partie du sucre qui recevrait l'action directe du feu.

Les Sirops Médicamenteux simples ont pour véhicules: 1°) une Liqueur émulsive, par ex: le Sirop d'Orgeat; on prend 500gr. d'amandes douces & 150 gr. d'amandes amères qu'on monde de leur périsperme en les soumettant à l'influence de l'eau chaude, et qu'on broie dans un mortier en marbre avec 500gr. de sucre & 125 gr. d'eau, de façon à obtenir une pâte homogène que l'on délaie dans 1500gr. d'eau et que l'on passe

à travers une étamine ; on dissout dans cette émulsion chauffée au bain-marie à 70° 2.k500 de sucre grossièrement concassé ; après dissolution complète, on passe à travers flanelle et après refroidissement presque complet on ajoute 128 gr. d'eau dist. d'oranger et on conserve dans des bouteilles préalablement séchées & que l'on place horizontalement dans un endroit frais. — 2° Une Eau Distillée : par ex : le sirop d'Eau dist : d'oranger ; dans ce cas on se contente de dissoudre à froid le sucre dans l'eau distillée & on filtre ; ainsi pour le Syr : Naphae on prend de Sucre 950 gr, Aq. Naphae 500 gr. &c... — 3° Un Soluté, ex. le Sirop de Gomme ; on prend 1000 gr. de gomme que l'on commence par laver à l'Eau froide et que l'on met à dissoudre à froid dans 1500 gr. d'Eau ; d'autre part on prépare 10 Kilos de Sirop simple avec un sucre bien blanc, on y ajoute le mucilage, enfin on donne un dernier bouillon et on passe ; de cette façon on obtient un sirop bien limpide ; on peut être dans le cas de constater l'identité d'un Sirop de Gomme ; ce sirop, s'il a réellement été préparé avec de la Gomme, traité par 2 fois son volume d'alcool, devra donner lieu à un magma blanc ; il doit être coloré en bleu foncé par la teinture de Gayac ; d'autre part 1 cc. de Sirop de Gomme étendu de 25 cc : d'eau devra prendre une consistance gélatineuse par addition de la Solution ferrique préparée de la façon que voici : on dissout 1 gr : de fer dans q. s. de SO^3HO additionné de NO^5HO et on chauffe de façon à déterminer la peroxydation du fer ; puis on évapore à siccité pour chasser l'excès d'acide et enfin on dissout dans q. s. d'Eau pour avoir 10 cc : de liqueur ; 4 gttes de cette liqueur communiqueront une consistance & une couleur gelée de viande au mélange ci-dessus indiqué de sirop & d'eau, si toutefois c'est avec de la Gomme que ce sirop a été ppré & non avec de la Dextrine ou du Sirop de Fécule. — 4° Un Macéré comme pour le Sirop de Guimauve ; car si l'on agissait par décoction, on produirait infailliblement la décomposition de l'Asparagine avec formation d'Aspartate d'ammoniaque. — 5° Un Digesté ; on triture le baume de Tolu par ex : avec une certaine quantité du sucre destiné au Sirop on ajoute de l'eau tiède et l'on agite pendant 10 minutes ; puis on laisse reposer, on jette sur filtre et le dépôt est broyé avec de nouveau sucre et traité encore 2 à 3 fois ut supra ; la liqueur filtrée sert à dissoudre au bain-marie le restant du sucre ; on obtient ainsi un sirop fort aromatique. — 6° Un Infusé, ex : le Sirop de Violettes dont la préparation demande beaucoup de soins, et qui doit être fait par infusion, la matière colorante bleue ne se dissolvant qu'à chaud ; on prend des pétales de fleurs du Viola odorata (de préférence de fleurs doubles), on les contuse, puis on y verse de l'eau à 40°, et on fait digérer pendant 2 heures, pour dissoudre & enlever la matière colorante jaune ; on verse sur une toile, et les pétales ainsi séparés du 1er liquide sont mis à infuser dans 2 fois leur poids d'eau distillée bouillante ; on laisse en contact pendant 12 heures dans un vase en étain ; enfin on passe, on laisse déposer, on prend le poids du liquide décanté, on y ajoute le double de son poids de sucre et on chauffe à 60° dans un vase en étain pour faciliter la dissolution du sucre ; ce sirop ne présente souvent pas de suite sa belle couleur bleue, mais il ne tarde pas à la prendre au contact de l'air. il est plus important qu'on ne le pense d'employer toujours des vases en étain & jamais en cuivre, de plus la couleur du sirop sera d'autant plus belle & sa conservation d'autant plus facile que l'on ne se sera servi que d'eau distillée et d'ustensiles lavés à l'Eau distillée. — 7° Un Décocté, ex. le sirop de Quinquina ; — 8° Une Eau chargée par distillation de ppes volatils, puis ultérieurement de ppes fixes par digestion ou macération ; c'est le cas du Sirop d'Hysope ; pour ppré ce dernier, on soumet la plante à la distillation avec qté suffisante d'Eau, et on dissout dans l'hydrolat ainsi obtenu une partie du sucre & à froid ; d'autre part la liqueur restée dans la chaudière est jetée sur toile, le résidu exprimé et la décoction ainsi obtenue mise à déposer, puis on décante & on en fait avec le reste du sucre un sirop très concentré que l'on décuit après avec le sirop obtenu à froid ; il est clair qu'un Sirop préparé de cette façon contient tous les ppes tant que volatils que fixes solubles dans l'Eau. — 9° Une Eau chargée par distillation de ppes volatils, les ppes fixes restant dans le résidu non utilisé, comme pour le Sirop de Valériane qui n'est,

Les bouteilles renfermant le S. d'orgeat sont maintenues horizontalement pour que la séparation de l'huile d'amandes soit moins facile ; d'ailleurs cette séparation dût-elle même s'effectuer, rien qu'en redressant la bouteille, le mélange l'émulsion se ferait pour ainsi dire naturellement. — Bien des causes peuvent exercer une influence défavorable sur la couleur du Sirop de Violettes : ainsi la chaux que peut renfermer le sucre mal raffiné, les différents sels contenus dans l'Eau de puits (au cas où l'on remplacerait l'Eau distillée par l'eau de pluie), enfin les dernières traces de savon que renferme qqfois le tissu du linge à travers lequel on fait passer le produit de l'infusion.

donc autre chose que du sucre dissous à froid dans de l'Eau distillée de Valériane préparée ex tempore; — 10°) Sucs de Plantes herbacées, ex: Sirop de Fumeterre; préparé dans ces conditions l'emploi du blanc d'œuf pour clarifier le sirop est superflu; car les Sucs de plantes herbacées renferment toujours assez d'albumine végétale; il suffit d'y dissoudre le sucre et de porter à l'Ebullition; les pp.es albuminoïdes y renfermés naturellement ne tarderont pas à se Coaguler, et il suffit de passer par une flanelle pour obtenir immédiatement un sirop limpide & clair. — 11°) Un Suc de Fruits: ex: Sirop de Framboises. Pour les fruits à suc acide (framboises, groseilles, mûres, &c..) on n'emploie que les Sucs fermentés; cette fermentation a pour but de produire une q.té suffisante d'alcool pour déterminer la pp.tation Complète de la pectine, sans cette coagulation préalable des matières pectiques, le sirop pourrait fort bien devenir plus ou moins gélatineux ou au moins mucilagineux. D'autre part le suc étant ainsi fermenté ne devra pas être porté à l'ébullition, de peur de perdre en partie ou en totalité l'arôme particulier du fruit, la dissolution du sucre devra se faire au bain-marie, & c'est aussi pour ce motif que l'on prendra une proportion de sucre un peu plus faible (940 de sucre pour 500 de suc fermenté), sans quoi ce Sirop qui n'est pas soumis à la Cuite pourrait devenir trop concentré. on opère donc la dissolution du sucre au bain-marie et dans une bassine non étamée; et dès qu'elle est parfaite, on passe par une flanelle. — 12°) Le Vinaigre; le Sirop de Vinaigre devra être pp.ré de la même manière & avec la même proportion de Sucre que les Sirops de Sucs de fruits; — 13°) Le Vinaigre chargé par macération de pp.es médicamenteux. Ex: Sirop de Vinaigre framboisé; si au lieu de vinaigre simple on prend des Vinaigres médicinaux on obtient des Sirops de Vinaigres composés. — 14°) Le Vin chargé par macération de pp.es médicamenteux: Ex: Sirop de Quina au vin; il va sans dire que ces sortes de sirops devront être préparés à froid.

Les Sirops composés ont pour véhicule: 1°) L'eau chargée de pp.es actifs par plusieurs opérations soit la distillation et l'infusion, la macération ou la décoction: Ex: Sirop de Mou de Veau; S. de Salsepareille composé: — 2°) Le vin chargé par la distillation de pp.es volatils en même temps que son résidu aqueux retient les principes fixes: Ainsi pour préparer le Sirop Antiscorbutique, on rape le raifort, on écrase les plantes, on introduit le tout dans un alambic, on verse le vin par-dessus et l'on fait macérer à la temp.re ord.re; après 24h: de Contact, on distille pour en retirer l'alcool chargé de pp.es volatils; avec le résidu fixe de la distillation exprimé avec soin on fait un sirop concentré que l'on déduit après refroidissement au moyen de l'alcoolat mis à part.

B/ Mellites & Oxymellites.

Si au sucre on substitue du miel on aura des Mellites et en remplaçant l'Eau par du Vinaigre on aura les Oxymellites.

Le Mellite simple se pp.re dans la proportion de 3p: de miel pour 1p: d'Eau; c'est donc une dissolution de miel dans l'eau à un degré de concentration suffisante, dissolution que l'on effectue dans le but d'en faciliter la Conservation. Le miel est une substance de nature complexe; on y trouve tout d'abord deux sucres, l'un cristallisable comparable au sucre de raisin, l'autre incristallisable se comportant comme la mélasse, plus une matière aromatique; telle est la composition des miels de 1ère qualité tels que ceux de Cuba, du M.t Ida; ceux de nos pays sont loin d'être aussi purs, ils renferment en outre de la mannite, des matières colorantes, une substance azotée, plus ou moins de gélatine, un acide végétal, de la Cire en proportions variables, le miel qui est fortement coloré a une saveur désagréable; la matière azotée de son côté agit comme ferment sur le sucre & l'altère rapidement; il importe donc de débarrasser le miel des impuretés qu'il contient si l'on veut en assurer la Conservation, c'est à quoi l'on arrive en le transformant en mellite. Dans la pp.ration du mellite il y a une condition essentielle à observer, c'est de ne pas soumettre le miel à une longue évaporation, à une cuisson prolongée, c'est ensuite de ne pas faire intervenir ni alcali ni combinaison Calcaire dans le but de faciliter la Séparation de la Cire; et en effet l'on sait que par une cuisson

On est q.q.fois dans le cas de pp.rer un Sirop avec un extrait; dans ce but, ou bien on fera dissoudre l'extrait soit alcoolique soit hydroalcoolique dans une q.té d'eau proportionnelle à celle du sirop à obtenir, pour y dissoudre ensuite après filtration q. s. de Sucre; ou bien on dissout l'extrait dans la plus petite q.té d'eau possible, et on étend cette dissolution d'une proportion suffisante de Sirop Simple.

Cinquante-huitième Leçon.

Du 9. 7. 67

Quand on prépare à chaud un Sirop au Vin, on détermine évidemment un départ de tout ou partie de l'alcool de ce vin; le sirop ainsi obtenu sera non seulement un médicament incomplet, mais il sera de plus d'une Conservation assez difficile.

prolongée une dissolution aqueuse de glucose ou de mélasse s'altère de plus en plus & prend une couleur de plus en plus foncée; cette altération, véritable transformation des pprés sucrés en composés de nature humique, est encore bien plus rapide si le liquide vient à renfermer un alcali ou même un composé calcaire, or il en est de même des pprés sucrés contenus dans le miel. On ne devra donc point, par ex: faire intervenir la craie dans le but de faciliter la séparation de la cire, la craie ayant la ppté de brunir rapidement le miel; et d'ailleurs dans le cas d'un miel renfermant un acide végétal (cas le plus général pour les miels de nos pays), l'usage de la craie a pour effet évident l'introduction dans le mellite d'un sel calcaire soluble; on devra et pour la même raison rejeter l'emploi de la magnésie ou d'une eau fortement calcaire. En résumé on choisira un miel reconnu pur de glucose (qui retient toujours du SO^3.Cao) ou de fécule, & renfermant le moins de cire possible, on le traitera ensuite par une quantité convenable d'eau, et graduant la température on finit par arriver à une ébullition que l'on ne prolonge que le moins possible; on aura soin de n'écumer qu'une seule fois, car à la longue tout le mellite finirait par se transformer en écume; la filtration s'opérera facilement en faisant intervenir une pâte bien homogène de papier joseph battu avec de l'eau et faisant passer le tout à travers une flanelle. — S'il s'agit de transformer en mellite un miel de qualité inférieure, on pourra employer l'un des procédés que voici: le procédé Chénard consiste à dissoudre 3 kilos de miel dans 875 gr: d'eau, d'y ajouter 70 gr: de craie et de porter à l'ébullition qu'on entretient pendant qques minutes, puis d'y projeter 150 gr: de charbon lavé & pulvérisé et 3 blancs d'œuf battus avec 90 gr: d'eau; après 3 minutes d'ébullition on laisse reposer pendant 2 heures et l'on passe. Hofmann met à profit dans son procédé la gélatine que le miel renferme naturellement; mais comme celle-ci y existe en qté très variable, il en ajoute encore, puis la ppte par une solution de tannin. Il prend 30 kilos de miel, les dissout dans 10 kilos d'eau et chauffe jusqu'à l'ébullition; puis il ajoute une dissolution de 12 gr: de gélatine dans 250 gr: d'eau, y verse ensuite une autre dissolution de 4 gr: de tannin ou une infusion de 8 gr: de noix de galle dans 125 gr: d'eau; après qques minutes d'ébullition, il passe.

Si au lieu d'eau on emploie des infusés, des décoctés, des macérés, on obtient des Mellites médicamenteux; de même pour l'Oxymel simple & les Oxymels médicamenteux.

Un mot cependant de l'Onguent Aegyptiac, médicament escharrotique que l'on emploie encore qqfois. Ce produit se ppre en traitant 440 gr: de miel par 220 gr: de vinaigre et 160 gr: de verdet de la façon que voici: on fait bouillir le verdet pulvérisé avec un peu d'A de manière à le transformer en acétate neutre de cuivre; puis on ajoute le miel & le vinaigre; on continue de chauffer en agitant constamment (l'opération s'effectue dans une bassine en cuivre non étamé); la masse se boursoufle, la réduction du CuO de l'acétate par le glucose du miel ne tarde pas à s'établir avec dégagt d'acide acétique, de gaz CO^2 & de vapeur d'eau; on observe alors la formation d'une écume particulière, la masse se colore de plus en plus et finit par prendre une couleur brique; cette couleur est due 1° à la transformation de CuO en un mélange de Cu^2O et de Cu métallique; 2° à la transformation des pprés combustibles du miel sous l'influence de la chaleur & de l'acide acétique libre (provenant tant du vinaigre que de la décomposition de l'acétate) en composés de nature ulmique. Cette ppration fournit naturellement un dépôt de Cu métallique réduit, aussi devra-t-on l'agiter avec soin au moment de la délivrer pour lui rendre de l'homogénéité.

II. Saccharolés mous.

Ce sont des médicaments de consistance pâteuse, n'adhérant pas aux mains, on les distingue en Conserves, Gelées, Pâtes.

Les Conserves sont des médicaments d'une consistance de pâte molle ou rart solide, formés d'une substance médicamenteuse unie à du sucre qui lui sert de condiment; on en prépare 1° avec les plantes fraîches, 2° avec des plantes sèches

par coction; 3° avec des poudres d'origine végétale, 4° par coction des plantes dans le sucre, de manière que celui-ci se prenne en masse par le refroidissement.

Les Gelées sont des médicaments le plus ord^t sucrés qui ont pour base une matière végétale ou animale; elles sont caractérisées par ce qu'elles ont, quand elles sont refroidies, une consistance tremblotante. Différents pp^{es} peuvent former gelée, ainsi dans le règne animal nous avons la Gélatine, dans le règne végétal les substances pectiques (sucs de fruits acides, sucrés & mucilagineux), les substances de nature gélatinoso-amylacée (lichens, fucus), certaines substances même ligneuso-amylacées. Les Gelées sont ou officinales ou magistrales, les premières sont ord^t susceptibles d'une plus longue conservation. Les solutions destinées à former gelée s'obtiennent par macération, infusion ou décoction.

Rien de plus facile que de former une gelée avec un suc de fruit acide sucré & mucilagineux (framboises, groseilles), il suffit d'y dissoudre Q. S. de sucre et d'évaporer jusqu'à concentration suffisante. — La gelée de Lichen d'Islande (ce lichen renferme environ 45 % de pp^e amylacé pouvant former gelée) se pp^{re} avec le lichen privé ou non de son amertume, selon la prescription du médecin; cette amertume due pp^{alt} à l'acide cétrarique; paraît assez nécessaire pour faciliter la digestion de la gelée de lichen qui constitue en réalité un aliment assez indigeste; cependant on arrive à débarrasser le Lichen de son amertume en le faisant digérer avec de l'eau à 40° contenant une faible pportion de bicarbonate de soude; ainsi débarrassé de son pp^e amer, on fait ord^t subir au lichen mais à tort, une longue décoction qui altère plus ou moins le pp^e gélatineux; il vaut mieux faire 2 ou 3 infusions successives au bain-marie, réunir ces différents produits et les évaporer. Voici les proportions qui donnent une bonne gelée: 50 gr. de Lichen pour 300 d'infusion, que l'on additionne de 50 gr. de sucre; par refroidissement on obtient une gelée très consistante. Veut-on obtenir un saccharure de Lichen, il suffit d'augmenter la pportion de sucre, d'évaporer à siccité puis de pulvériser; enfin veut-on donner à l'infusion de Lichen une forme plus agréable et sous laquelle elle soit d'une conservation plus facile, on y dissoudra de la gomme en même temps que du sucre & par évaporation on aura une Pâte.

Le Lichen Carragheen est également très-riche en pp^{es} gélatiniformes; il fournit par simple ébullition sans aucune addition 50 % d'une gelée qui durcit complètement avec le temps et qui peut être conservée indéfiniment à l'état de saccharure.

Les Pâtes diffèrent des autres Saccharolés mous par une forte pportion de gomme qui leur donne une consistance assez ferme pour qu'elles n'adhèrent pas aux doigts, ce sont des ppations fort avantageuses à cause de leur conservation facile; on les obtient en dissolvant dans de l'eau, ou bien dans un infusé, un digesté ou un macéré la pportion voulue de gomme & de sucre, évaporant ensuite à un feu très doux et coulant après concentration suffisante sur des moules en fer blanc ou sur des carrés de papier. La Pâte de Guimauve doit être desséchée à l'étuve et conservée à l'abri de l'air de peur qu'elle ne se dessèche trop fortement à la surface & ne perde sa consistance de pâte.

III. Saccharolés solides.

Les Elaïosaccharures, ppations d'ailleurs peu nombreuses, s'obtiennent ord^t par simple mélange de sucre avec une huile volatile; par l'intermédiaire du sucre l'huile volatile devient miscible à l'eau. Cependant les oléosaccharums d'essences de fruits d'aurantiacées s'obtiennent avec une saveur beaucoup plus agréable en frottant le sucre en morceaux contre le zeste des fruits et pulvérisant ensuite. Ppés par simple mélange avec l'essence, ces médicaments sont d'une conservation fort difficile; sous l'influence de l'air il y a résinification, par suite départ de l'odeur; les oléosaccharums acquièrent même souvent, en vieillissant, une saveur désagréable.

Les Saccharures (que le nouveau Codex ne considère plus comme ppations officinales),

sont également sous forme pulvérulente; ils sont composés de sucre auquel on a mélangé des matières médicamenteuses tenues d'abord en dissolution dans un véhicule dont on les a débarrassées par l'évaporation après mélange avec le sucre; le véhicule peut être l'eau, l'alcool ou l'éther. Comme exemple de saccharures préparés à l'aide d'une dissolution aqueuse, nous citerons les saccharures de Lichen d'Islande & d'Irlande; d'ailleurs bon nombre de médecins entendent plus particulièrement sous le nom de Saccharures des mélanges de sucre et de teintures éthérées (de Digitale, de Cigue, de Valériane, de Belladone) débarrassées par trituration du dissolvant éther.

On appelle Pastilles des Saccharolés solides secs, fragiles, composés de sucre uni à des poudres médicamenteuses ou à des préparations aromatiques, auxquels on donne d'abord une consistance de pâte au moyen d'un mucilage, que l'on divise par petites parties & que l'on fait ensuite sécher. Ces préparations appelées autrefois trochisques portent aujourd'hui le nom de Tablettes; les tablettes peuvent être préparées par voie humide, à sec ou au moyen du feu; la méthode de préparation à l'aide de la chaleur est à peu près abandonnée aux confiseurs (pastilles à la goutte). Quant aux tablettes par voie humide, on leur donne de la consistance à l'aide d'un mucilage de gomme adraganthe (mélange de 1 p: de gomme entière et de 8 p: d'eau, passé à travers un linge après obtention d'un produit bien homogène, puis battu en dernier lieu); on commence donc par incorporer à la qté voulue de mucilage une partie du sucre à employer, puis ayant fait d'autre part le mélange du reste du sucre avec le principe actif (poudre d'ipéca ou $2CO^2$. NaO. HO, &c) et l'essence, ou bien du sucre & de l'essence. Seulement, suivant le cas, on incorpore au besoin ce mélange à la pâte première; la masse ainsi obtenue, étendue à l'aide d'un rouleau sur une planche est ensuite coupée avec l'emporte-pièce. La gomme adraganthe donne toujours des tablettes opaques; pour les obtenir transparentes, il faudrait remplacer la gomme arabique par la g. adraganthe ou par le blanc d'Oeuf, on obtient ainsi des tablettes semi-translucides; voici les proportions gént employées: pour 10 parties de sucre ou de mélange médicamenteux on prend 12 parties de mucilage renfermant 1 p: de gomme arabique pour 3 p: d'eau. — La manière de procéder que nous avons indiquée ci-dessus pour la préparation des Tablettes médicamenteuses, a surtout son importance quand la substance à incorporer contient des matières colorantes; en effet en faisant d'abord avec le mucilage et une partie du sucre une pâte ferme, et y introduisant après le mélange médicamenteux, on obtient des pastilles peu colorées; tandis que il pourrait arriver que sans cette précaution les matières colorantes ne colorent par leur mélange ou leur contact avec le mucilage le sucre à incorporer. — Pour les tablettes aromatisées, au lieu d'incorporer l'essence dans la masse, on peut se servir d'un autre procédé (procédé par voie sèche) qui consiste à terminer & sécher les pastilles (on peut aussi acheter simplement des pastilles à la gtte non aromatisées chez le confiseur), puis à les introduire dans un flacon dans lequel on verse une solution éthérée de l'essence en question; on secoue un temps suffisant pour répartir également la solution à la surface des pastilles, puis on abandonne qq̃ue temps à l'air pour laisser l'éther s'évaporiser; par ce procédé 1 gr: d'essence suffit pour aromatiser 1 Kilogr. de Pastilles (cas des Pastilles de Menthe).

Cinquante-neuvième Leçon. Du 5/11.7.67

Substances délivrées après avoir été dénaturées par une opération chimique ou chimique & mécanique à la fois.

Composés organiques & inorganiques employés en pharmacie. Extraction ou préparation des Bases, des acides, des Sels. Règles de préparation des composés.

Impuretés de l'<u>Acide Sulfurique</u>

L'acide commercial peut renfermer des composés oxydés de l'As, du SO^4Pb des produits d'oxydation de l'Az ou même du SO^2 incomplètement oxydé; les produits nitreux dont on peut d'ailleurs reconnaître la présence dans cet acide au moyen du SO^3.feo, pourront être détruits à l'aide du SO^3. Amo; quant à SO^2 on pourrait le transformer en HS à l'aide d'un

courant d'H naissant. La distillation de cet acide dans le but d'éloigner les principes fixes qu'il peut renfermer ne se fait que fort difficilement dans les Conditions ordinaires; elle est en effet accompagnée de soubresauts qui mettent à chaque instant la Cornue en danger de se briser; M. Blondelot conseille de placer la Cornue dans un bain de sable tamisé renfermé dans une enveloppe de tôle disposée de telle sorte que l'air extérieur ne vienne pas frapper la Cornue; d'autre part la cornue communique avec le récipient à l'aide d'une longue allonge de façon à obtenir une Condensation complète. On met dans la Cornue un peu de MnO^2 qui empêche AsO^5 de se désoxyder; l'allonge doit avoir au moins un mètre de long pour empêcher que le récipient ne vienne à se briser par suite d'une trop forte élévation de température.

Évaporé sur une lame de Pt, $SO^3.HO$ ne doit laisser aucun résidu; il ne doit pas décolorer l'hypermanganate ce qui indiquerait la présence de SO^2.

L'Acide Chlorhydrique du Commerce est toujours coloré en jaune plus ou moins foncé; on peut y rencontrer du Cl, du SO^2, du $SO^3.HO$, du NaCl, du $NaO.SO^3$, du Fe^2Cl^3. Pour s'assurer qu'il ne renferme pas de substances fixes, on chauffe une portion dans une Capsule, il ne doit pas y avoir de résidu; l'hypermanganate indiquerait la présence de SO^2; le Cl serait mis à nu par son action sur une feuille d'or. – L'acide pur se prépare avec parties égales de NaCl & de $SO^3.HO$; il se forme d'abord du bisulfate sodique; mais il faut avoir soin d'ajouter 1/3 d'eau à l'acide destiné à réagir de manière à empêcher la masse de se soulever et de déborder dans le vase Condensateur; car sans cette précaution et avec un acide Concentré la réaction est souvent tellement violente que la masse entière se soulève, d'où débordement possible. pour que l'opération marche avec régularité et qu'il n'y ait pas de projection, il est donc indispensable d'étendre $SO^3.HO$ de son 1/3 d'Eau. De plus il faut faire réagir 2 Équivalents de $SO^3.HO$ sur 1 de NaCl; il faut en effet tendre à former immédiatement du bisulfate sodique et bien se garder de vouloir faire réagir du bisulfate sur une nouvelle proportion de NaCl; car si l'on fait réagir 2 Équivalents d'acide sur 1 de NaCl, il est évident que cet acide se transformera complètement en bisulfate, décomposition qui se fait à une température relativement modérée; si au contraire nous ne mettons qu'un Équiv. d'acide en présence d'1 de NaCl, cet acide commence par décomposer la moitié du NaCl avec formation de $2SO^3.NaO.HO$, et pour que ce bisulfate ainsi formé décompose la 2de moitié de Sel dans le but de se transformer en Sulfate neutre il faut une température excessivement élevée, à cette température les Sels que nous supposons ainsi en présence seront anhydres, et leur réaction pourra fort bien donner lieu à un dégagt de SO^2, de $SO^3.HO$ ou même de Cl.

Soixantième Leçon. Du 16 7. 67

On peut d'ailleurs, en employant les proportions indiquées ci-après, mélanger immédiatement la totalité des Substances destinées à réagir sans risquer de boursouflement ni de projections: 30 p. de NaCl décrépité, 50 p. de $SO^3.HO$ ordre préalablement étendu de 16 p. d'Eau. Cette décomposition s'effectuera dans un ~~flacon laveur~~ ballon communiquant avec le flacon Condensateur par l'intermédiaire d'un flacon laveur; le tube adducteur du gaz HCl doit simplement affleurer l'eau dans le flacon condensateur en raison de l'avidité avec laquelle l'Eau dissout ce gaz; d'ailleurs ce gaz est assez dense et gagne immédiatement le fond du flacon pour peu qu'il ait le contact de l'Eau; de plus si le tube venait à plonger trop profondément, le gaz pour se dégager aurait à vaincre une certaine résistance, ce qui serait encore un inconvénient. L'eau du Condenseur augmente considérablement de volume au fur & à mesure qu'elle se charge de vapeurs acides, le tube adducteur finirait donc nécessairement par plonger trop avant dans la solution; ce ne sera donc pas une précaution inutile de placer dès le début le flacon Condenseur sur une série de rondelles en bois superposées, de façon à pouvoir les enlever l'une après l'autre dans la marche de l'opération au fur & à mesure de l'augmentation du volume de la solution. La solution saturée de HCl devra marquer 1.170 de Densité & renfermer 34% de son poids de gaz HCl.

Voici un autre procédé deppration del'acide chlorhydrique pur, et qui deplus est très pratique pourpeu quel'opération est conduite avec prudence. On sait que quand on verse du $SO^3.HO$ Concentré dans du Hcl du Commerce, le 1er agit comme corps avide d'eau & met l'Hcl gazeux en liberté; or si l'on opère un peu engrand, si deplus on a la précaution d'ajouter à l'acide Hcl une certaine pportion de NaCl et d'y faire arriver le $SO^3.HO$ avec précaution, il est facile d'obtenir ainsi un dégagement régulier & constant degaz Hcl pur qu'il nerestе plus qu'à dissoudre dans l'Eau pour avoir une dissolution pure degaz Hcl; voici comment on s'y prend: on met dans une Cornue 30 parties de NaCl desséché et 30 parties d'Hcl du Commerce, et on y fait arriver par petites portions à la fois (qques grammes seult) et à l'aide d'un tube recourbé dans l'intérieur dela Cornue (pour empêcher que l'extrémité inférieure de cetube ne vienne à être bouchée par NaCl) 50 parties de $SO^3.HO$ monohydraté. cette cornue Communiquera à l'aide d'un flacon laveur avec une série de 3 ou 4 flacons de Woolf condenseurs; on réglera l'arrivée du $SO^3.HO$ sur le plus ou moins derapidité du dégagt gazeux, et avec un peu d'habitude les solutions des flacons condenseurs seront saturées au bout d'un 1/4 d'heure; seulement il est du plus grand intérêt de l'opérateur de conduire l'opération avec prudence, car une qté trop forte de $SO^3.HO$ introduite à la fois donnerait lieu à un dégagt assez violent pour déterminer une explosion.

L'acide Hcl pur se vaporise sans résidu dans une capsule de Pt et sans l'attaquer ce qui serait une preuve dela présence du Cl; la présence de SO^2 se constaterait à l'aide del'appareil de Marsh et donnerait lieu dans ces conditions à un dégagt degaz HS, facile à déceler par un sel de cuivre ou de plomb.

On peut obtenir deux sortes d'Acides Nitriques dont l'un est fumant & coloré en rouge, l'autre au contraire complètement incolore; cette différence tient à la qté de $SO^3.HO$ qui aura servi à sa pparation. Le produit sera incolore si pour 1 Equiv: de nitre l'on emploie 2 éq: de $SO^3.HO$ de manière à transformer la totalité du nitre en bisulfate; si l'on n'emploie qu'un Equivalent de $SO^3.HO$, le produit sera coloré, voici pourquoi: dans cette réaction il se forme tout d'abord du Bisulfate, mais si l'on pousse le feu suffisamment pour transformer ce bisulfate en sulfate neutre par son action sur le nitre non décomposé, la température deréaction sera trop élevée pour que le $NO^5.HO$ momentanément produit puisse y subsister; aussi se détruit-il au fur & à mesure desa formation en Eau, O et NO^4, et ce seront justement ces vapeurs de NO^4 qui se dissolvant dans l'acide déjà condensé lui communiqueront la couleur propre à ce composé nitré. En étendant d'Eau un acide nitrique coloré, on lui fait perdre sa couleur, c'est que dans ces Conditions la vapeur nitreuse y dissoute réagit sur l'Eau en formant del'acide nitrique régénéré et du N^2O^4 ($3NO^3 + HO = NO^5.HO + 2NO^2$ ou N^2O^4) incolore. D'autre part un acide nitrique même incolore, pour peu qu'il soit très concentré, ne tardera pas à se colorer sous l'influence dela lumière directe, par suite d'une décomposition en tout semblable à celle que nous avons vu se produire sous l'influence d'une température élevée.

Puisque nous en sommes à parler des Conditions deformation des vapeurs rouges, ajoutons que toutes les fois que l'on fait réagir du $SO^3.HO$ sur du nitre, on verra se produire des vapeurs rouges dès le début dela réaction, puis de nouveau vers la fin dela décomposition, voici pourquoi: les premières portions de NHO^6 qui se produisent se trouvent en présence d'un grand excès de $SO^3.HO$ qui agissant comme corps avide d'Eau transforme par une action de masse le $NO^5.HO$ en $HO + NO^5$, corps très instable se décomposant en $NO^4 + O$. quand une fois une portion suffisante de $SO^3.HO$ se trouve transformée en bisulfate, l'acide restant ne se trouvant plus à un état suffisant de Concentration pour décomposer $NO^5.HO$, ce dernier distille dans son intégrité; mais arrive un moment, vers la fin del'opération où le $SO^3.HO$ se trouvant réparti dans une masse relativement Considérable de bisulfate, ne peut plus réagir sur le nitre non encore décomposé qu'à la faveur d'une température fort élevée, assez élevée même pour détruire les dernières

portions de $NO^5.HO$ qui se forment en se dédoublant en NO^4, O et Eau.

L'acide nitrique pur doit s'évaporer sans résidu sur une lame de platine et sans l'attaquer ; étendu d'Eau, il ne doit pas donner de ppté avec le NO^5. ago.

L'Acide Phosphorique peut s'obtenir en oxydant directement le Ph par $NO^5.HO$; cette oxydation directe ne laisse pas que de présenter des dangers si l'on n'opère point avec certaines précautions ; ainsi cette réaction ne devra jamais se faire à une tempre trop élevée ni avec un acide trop concentré ; dans le 1er cas la réaction serait trop vive, dans le 2d, la densité de l'acide étant trop forte, le Ph pourrait bien surnager, et ensuite s'enflammer à la faveur de la tempre & avec le Contact de l'air ; or la flamme du Ph est très-difficile à éteindre, il faut absolument l'étouffer. On fait bien aussi de n'opérer que de petites qtés à la fois ; et si la proportion d'acide employée est reconnue trop faible, si le Ph n'a été qu'incomplètement transformé en PO^5 en sorte que la solution renferme du PO^3, on aura soin d'ajouter de nouvel $NO^5.HO$ de manière à déterminer une oxydation complète. La dose de $NO^5.HO$ indiquée par le Codex est peut-être un peu faible ; pour pouvoir être sûr que toute le Ph aura été transformé en PO^5, on devra prendre pour 1 p: de Ph 12 p: de $NO^5.HO$; en outre on commencera la réaction à froid, & on ne commencera à chauffer que quand l'oxydation à froid refuse de se faire ; il est à remarquer que la majeure partie du Ph s'oxyde à froid, on se servira avec avantage pour cette opération d'une cornue disposée de façon à ne pas former un angle trop ouvert avec la ligne horizontale, communiquant avec un tube long de 0.75 et refroidi à l'aide d'un linge humide ; de cette façon les vapeurs de $NO^5.HO$ qui voudront se dégager sans avoir produit leur effet utile se condenseront en chemin et retomberont dans la Cornue ; vers la fin de l'oxydation, on portera progressivement le liquide à l'ébullition. L'ébullition ayant amené une oxydation complète, reste à évaporer la dissolution ainsi obtenue dans une capsule de Pt ; on aura soin de ne pas faire reposer directement le vase sur les charbons pendant l'évaporation, car les composés alcalins contenus dans le charbon de bois pourraient fort bien à la tempre de combustion du C produire la perforation du métal Pt, d'autre part on évitera également qu'il ne vienne à tomber des morceaux de charbon dans le liquide en évaporation, car par réduction de PO^5, le C pourrait déterminer la formation de Ph également apte à perforer le Pt en formant du Phosphure de platine. Si l'on pousse l'évaporation jusqu'à obtention de l'acide monohydraté, on aura ce que l'on appelle acide Phosphorique vitreux. Ce dernier pourra encore se ppter à l'aide des os calcinés de la façon que voici : on traite 6 p: d'os calcinés à blanc & réduits en une poudre grossière par 5 p: de $SO^3.HO$ monohydraté étendu de q. s. d'Eau ; formation de $SO^3.CaO$, toute le phosphate contenu dans les os passe à l'état de phosphate acide soluble ; après contact de 24 h: et agitation répétée on épuise par une qté suffisante d'Eau à 35° environ ; cette solution de $PO^5.CaO.2HO$ est un peu concentrée puis traitée par l'Amo q. s. formation de $PO^5.3CaO$ insoluble & de $PO^5.2amo.HO$; la solution de ce dernier séparée par filtration est ensuite évaporée (au bain-marie) dans une Capsule en porcelaine jusqu'à départ de la majeure partie de l'Eau ; enfin le produit déjà très-concentré est transvasé dans une Capsule en platine où l'on achève la Concentration que l'on pousse jusqu'à départ complet de l'Amo, le résidu ainsi obtenu sera du $PO^5.HO$, acide monohydraté. Cette opération ne peut être terminée dans une Capsule en porcelaine, car la liqueur une fois concentrée & venant à renfermer du $PO^5.HO$ acquerrait la ppté de dissoudre la silice & les silicates, partant de dissoudre la porcelaine.

Quant à PO^5 anhydre, il se ppre par Combustion du Ph dans un ballon et dans un air sec ; l'air nécessaire à cette combustion se dessèche par son passage à travers un tube rempli de matières avides d'Eau, et c'est à l'aide d'un aspirateur ou d'une cheminée d'appel que l'on détermine l'appel de cet air.

Soixante-&-unième Leçon. 18. J. 67

Acide Cyanhydrique médicinal. Avant d'en venir à l'acide Cyanhydrique, q ques

mots encore de l'acide nitrique : purifier un acide nitrique commercial impur n'est pas chose facile ; il vaut beaucoup mieux purifier le nitre et ppr ensuite du $NO^5.HO$ pur en traitant du $NO^5.KO$ pur par SO^3HO ; or pour débarrasser le nitre des impuretés ordres, c: à d: des chlorures, on le dissout dans la plus petite quantité nécessaire d'Eau bouillante et on jette sur une toile ; il passe ainsi une solution saturée à chaud que l'on agite vivement avec un petit balai jusqu'à refroidissement ; la masse de cristaux microscopiques que l'on obtient ainsi en troublant la cristallisation est ensuite recueillie sur un cône, et procédant par un véritable terrage analogue à celui qui se pratique pour les sucres, on lave la masse jusqu'à ce que les Eaux de lavage ne renferment plus traces de chlorures ; le produit desséché fournit ainsi un nitre chimiquement pur et fournissant par suite un acide nitrique totalement pur.

On ne conçoit pas trop la présence de l'acide CyH médicinal dans le nouveau Codex ; car ce produit est toujours difficile à obtenir pur, sa ppration n'est même pas exempte de danger ; ensuite il est d'une conservation fort douteuse ; mais en outre ce qui en rend l'usage dangereux en thérapeutique, c'est la différence souvent considérable qui existe entre les produits désignés sous ce même nom dans les différentes Pharmacopées ; ainsi les uns renferment 20% de HCy anhydre, d'autres 10%, d'autres encore 5%, voire même 1% ; on conçoit que ce défaut d'unité puisse donner lieu à des accidents graves d'un pays à un autre. Nous avons dit que cette ppration s'altère avec une rapidité étonnante ; il est vrai qu'un soupçon de $SO^3.HO$, de HCl en retarde pour ainsi dire indéfiniment l'altération.

Suivant le Codex on doit ppr ce produit en faisant réagir dans une petite Cornue 90p. d'HCl à 1,17 de D. sur un mélange de 100 p. de HgCy et de 45 p: d'AmCl ; cette cornue est munie d'un tube placé horizontalement, long de 0^m75 et renfermant du côté de la Cornue du marbre concassé ; du côté opposé un corps avide d'eau tel que CaCl, tube communiquant avec un 2d tube courbé à angle droit et plongeant dans un flacon dont il ne doit pas toucher le fond ; ce flacon récipient devra plonger dans un mélange de neige et de glace pilée. Le AmCl a pour but de fixer le HgCl, résultat de la décomposition sous l'influence de la chaleur du CyHg par HCl et de le transformer en un sel double soluble mais fixe. On fera bien de promener de temps en temps sous le tube dépurateur un charbon allumé pour empêcher qu'une portion de CyH ne vienne à s'y condenser ; le marbre a pour but de retenir & de fixer les vapeurs de HCl qui auraient pu être entraînées et le CaCl de dessécher le reste, CyH.

L'opération terminée on transporte à l'air libre le flacon récipient (que l'on a eu soin de choisir plus profond que large), après en avoir retiré le tube recourbé avec beaucoup de précaution surtout si l'extrémité de ce tube avait plongé dans le liquide condensé ; on le bouche immédiatement et on le pèse, comme on en connaît la tare, on connaît par suite le poids du CyH anhydre y renfermé ; d'autre part on pèse une quantité d'eau représentant 9 fois le poids du CyH ainsi condensé, puis on mélange CyH & Eau dans un flacon noir, en évitant avec soin d'absorber par la respiration de ce poison si délétère ; on conserve cette dissolution dans un endroit frais. Il n'est pas rare de voir se former déjà au bout de 15 jours au sein de cette solution une matière insoluble d'un brun noir ; souvent même le liquide tout entier se prend en une masse foncée & riche en Carbone.

Le procédé Woehler est plus rapide et plus avantageux en ce qu'il donne immédiatement l'acide étendu du Commerce ; de plus ppré par ce procédé, il est d'une conservation bien plus facile ; on en trouve qqfois qui se conserve pendant des années. Il consiste à traiter 10p. de Cyanure jaune par 7p: de $SO^3.HO$ étendu de 14p: d'Eau dans une Cornue chauffée non au bain de sable mais à feu nu, et dont le col légt incliné porte un tube abducteur dont l'extrémité correspondante pénètre bien avant dans l'intérieur de la Cornue ; ce tube se maintient donc constamment à une tempre assez élevée, voici pourquoi : par la réaction de $SO^3.HO$ sur le cyanure jaune il se forme de l'acide ferrocyanhydrique qui exige une

temp^re. assez élevée pour se démolir et fournir de l'acide cyanhydrique.

A propos de CyH voici un réactif excess^t sensible qui permet de reconnaître la présence même de traces de CyH dans un liquide quelconque ; par ex : dans les produits de l'estomac dans un cas d'intoxication (par ex : dans le cas d'ingestion de Kirsch falsifié), on additionne le liquide suspect d'un peu de Sulfure ammonique aussi polysulfuré que possible (contenant au moins 4 éq : de S), on évapore avec précaution jusqu'à siccité sur un verre de montre ; le résidu repris par une g^tte d'Eau distillée donnera avec les sels ferriques une coloration rouge de sang pour peu que le liquide expérimenté renfermât des traces de CyH ; il se forme en effet dans ces conditions du sulfocyanure ammonique $\left.\begin{matrix} AzH^4 \\ Cy \end{matrix}\right\} S^2$. (Nota : il est bon de savoir qu'un verre de montre rayé au diamant ne se brise pas aussi facilement par l'action directe du feu qu'un verre ord^re.) Cette réaction est 8 fois plus sensible que la réaction par le sel ferroso-ferrique (Bleu de Paris)

L'Acide Chromique s'obtient en décomposant le bichromate de potasse mis sous forme d'une dissolution saline suffisamment concentrée et à froid par $SO^3.HO$; le mélange est abandonné pendant qques jours dans un lieu frais ; il finit par s'y former une cristallisation d'acide chromique ; ces cristaux retenant une certaine p^portion d'eau interposée, on les dessèche en les exposant sur des briques, puis dans une Etuve à 35°, on obtient ainsi des cristaux aciculaires dans la p^portion de 620 g^r : d'acide pour 1 K^o de Bichromate.

La dissolution off^ale de CrO^3 s'obtient en dissolvant ces cristaux dans leur poids d'Eau distillée et conservant dans des flacons bien bouchés.

De qques composés oxydés du fer.

Le Colcothar ou Safran de Mars astringent s'obtient en chauffant dans un creuset du Sulfate ferreux préalablem^t desséché ; on continue la calcination jusqu'à départ complet de l'Eau et des acides SO^3 & SO^2, quand le produit ainsi obtenu ne cède plus à l'Eau traces de réaction acide, on le broie avec de l'Eau sur un porphyre et on le dessèche après division.

Quand on veut obtenir le Fe^2O^3 sous forme de poudre impalpable propre à polir les surfaces métalliques, on p^pte le fer à l'état d'oxalate ; le p^pté jaune ainsi obtenu et lavé avec soin est desséché puis calciné ; sous l'influence d'une temp^re de 200° ce sel est détruit avec dégag^t de C^2O^4, le fer d'abord réduit à l'état métallique ne tarde pas à absorber l'O de l'air, grâce à son grand état de division et à la temp^re à laquelle il est porté, et à se transformer en une poudre d'une ténuité extrême d'oxyde ferrique anhydre.

Pour obtenir l'oxyde hydraté que l'on emploie comme antidote de l'acide arsénieux on p^pte le $(SO^3)^3, Fe^2O^3$ en dissolution dans 20 fois son poids d'Eau et à froid par une q.s. de Amm^o liquide ou de $2CO^2.KO, HO$; le p^pté lavé à l'Eau froide est conservé sous l'Eau à l'état gélatineux.

Le Carbonate ferreux ou Safran de Mars apéritif se p^pre en faisant dissoudre à chaud 100 p : de Sulfate ferreux crist : dans 300 p : d'eau & filtrant, dissolvant d'autre part 170 p. de $CO^2.NaO$, 10 aq. dans 300 p : d'Eau & filtrant ; on verse ensuite la dissolution bouillante de $SO^3.FeO$ dans la liqueur alcaline également bouillante et cela par petites portions ; (en faisant l'inverse il pourrait se former un sous sel ferreux, ce qui serait un inconvénient). On laisse déposer le p^pté ainsi obtenu, on lave à l'Eau bouillie et on exprime la partie insoluble ; cette dernière mêlée à du miel puis évaporée à consistance pilulaire est employée dans la p^pration des pilules de Vallet ; pour conserver le $CO^2.FeO$ à l'état pulvérulent, on ajoute au p^pté le 1/40 de son poids de Gomme, on fait évaporer au bain-marie, puis on met sous forme de trochisques que l'on fait dessécher sur de la tôle à l'air ; en procédant rapidement à la dessiccation, on obtient des trochisques pour ainsi dire inaltérables et présentant encore au bout de plusieurs années dans leur masse interne la couleur verdâtre du Carbonate ferreux.

De qques composés d'Antimoine : Et d'abord qques mots à propos du Sb pur ;

La purification de l'Antimoine métallique par voie sèche ne se fait aisément que quand on opère sur une grande échelle; le procédé par voie humide est sans doute plus long mais il est au moins aussi sûr. Le point de départ de la préparation de tous les Composés de Sb purs, c'est le Sulfure d'Antimoine; ce produit Commercial qui est loin d'être du SbS^3 pur on commencera par le traiter par HCl de manière à le transformer en $SbCl^3$ (comme produit accessoire on aura un dégagement d'HS); on traite donc dans un ballon ou dans une Cornue un poids donné de SbS^3 Concassé par une certaine qté de HCl avec l'aide d'une température graduée; il arrivera un moment où la liqueur ne sera plus assez riche en HCl pour continuer l'attaque du SbS^3, où même le gaz HS dont la liqueur est saturée réagissant sur le $SbCl^3$ déjà formé regénère du SbS^3 plus ou moins hydraté sous forme d'un ppté orange; on devra alors décanter la solution et la remplacer par du nouvel HCl de manière à continuer l'attaque. Ces différents produits ainsi obtenus on les réunit; la solution que nous formons ainsi n'est point seulement du $SbCl^3$ dissous dans l'eau à la faveur d'un excès d'HCl; elle renferme en outre des chlorures ferrique, cuivrique, plombique; quant au AsS^3 que contient toujours le SbS^3 du Commerce, il n'est point attaqué dans ces conditions de température. (Ajoutons avant d'aller plus loin que la substance rouge dont nous avons plus haut constaté la formation est non pas un Sulfure hydraté mais bien un chlorosulfure plus ou moins sulfuré, soit $SbCl^2S$, soit $SbCl S^2$). Notre solution suffisamment concentrée par l'Evaporation finira par donner par refroidissement un dépôt cristallin sous forme de paillettes constitué par la majeure partie du PbCl le moins soluble de nos chlorures, du moins de ceux renfermés dans notre solution; PbCl ainsi éliminé, et la solution restante (séparée par filtration à travers de l'amiante ou du verre pilé) concentrée jusqu'à apparition de vapeurs blanches de $SbCl^3$, on procède à la distillation dans une petite Cornue munie de son récipient; $SbCl^3$ ou Beurre d'Antimoine pur passe dans le récipient; $CuCl$ & Fe^2Cl^3 restent en arrière comme résidus fixes. Au lieu de filtrer la solution acide & concentrée sur de l'amiante, ce qui n'est pas très rigoureux, on fait mieux d'étendre d'eau la liqueur d'où s'est ppté PbCl, jusqu'à ce que l'oxychlorure refuse de se dissoudre par agitation, puis on filtre, on évapore d'abord dans une Capsule pour distiller ensuite dans une Cornue. Le produit condensé ou Beurre d'Antimoine est solide, d'une consistance butyracée, & constitue un Caustique puissant.

Soixante-Deuxième Leçon du 23.7.67

Ce $SbCl^3$ pur traité par une q. s. d'Eau nous fournira un ppté d'oxychlorure SbO^2Cl qui soumis à des lavages prolongés, ou ce qui est plus certain et plus rapide, mis à bouillir avec une dissolution de Co^2NaO, nous donnera du SbO^3 pur après lavages prolongés à l'Eau bouillante & dessiccation. C'est enfin ce SbO^3 qui mélangé avec du C & calciné dans un Creuset fournira par réduction de l'Sb métallique chimiquement pur.

Ce même SbO^3 nous servira à préparer l'Emétique; mais d'autre part il sera indispensable de nous servir d'une Crème de tartre exempte de tartrate de chaux, car en employant une crème de tartre impure, nous risquerions de voir cristalliser ensemble et Emétique & tartrate de chaux, sels fort difficiles à séparer; on commencera donc par traiter la crème de tartre impure par son poids d'HCl étendu de 3 fois son poids d'Eau; HCl n'attaquera que le tartrate de chaux en mettant en liberté du T et formant du CaCl, et après une macération de quelques jours à environ 40° on pourra être sûr de ne plus trouver traces de tartrate de chaux dans le produit; il suffira alors de faire bouillir et de filtrer, par refroidissement on aura toujours une Cristallisation de crème de tartre pure. De cette crème de tartre ainsi purifiée & séchée on prendra 150 gr., 120 gr. de SbO^3 et 2 litres d'Eau; on exposera le tout dans une Capsule à une tempre de 60° à 70° pendant 2 heures en agitant continuellement avec une baguette; quand les ingrédients auront cessé de présenter sous la baguette une Consistance Grumeleuse, on fera bouillir pendant tout au plus un 1/4 d'heure; il ne reste plus qu'à filtrer la liqueur qui par refroidissement fournira une Cristallisation de tartre stibié; par évaporation des eaux mères on obtiendra une 2de Cristallisation. Une longue ébullition présente de graves inconvénients; il existe en effet

deux espèces de Tartres Stibiés l'un neutre cristallisable, l'autre acide, composé assez Complexe, incristallisable & Sirupeux; or il paraîtrait que la proportion de ce dernier qui se forme dans la ppration du Tartre Stibié augmenterait singulièrement avec la durée de l'Ebullition; ce produit à la vérité n'est pas complètement perdu, il reste dans les eaux-mères & quand on en traite la dissolution aqueuse par de l'alcool, il se dédouble en émétique neutre insoluble dans l'alcool et en acide tartrique Soluble. Du tartre Stibié neutre pur doit se dissoudre dans 15 p. d'Eau, ne pas rougir instantanément par HS, ou plutôt rougit Simplement en ne donnant de ppté qu'au bout de 2 ou 3 heures, ce qui exclut la réaction acide; (l'acidité du tartre Stibié pourrait avoir pour causes ou bien la présence d'Emétique acide ou bien un excès de crème de tartre).

Ppration de l'antimoine diaphorétique. Ce composé reçoit souvent et cela fort improprement le nom d'oxyde blanc d'antimoine, et en effet il diffère énormément du véritable SbO^3 au point de vue de ses ppts thérapeutiques; ainsi il est parfaitement supporté par l'estomac à la dose de 12 gr. & même plus, tandis que SbO^3 déjà à la dose de 0.02 donne lieu à des vomissements & à des déjections alvines. De cette différence même il résulte que l'Antimoine diaphorétique doit être exempt de SbO^3, sans quoi il ne serait plus un remède mais bien un poison; pour le ppre on part de l'Sb ou du SbO^3 pur sur lequel on fait réagir q. S. de nitrate de potasse. On mélange 1 p. de Sb en poudre et 3 ou même 4 p. de Nitre, on projette ce mélange par petites portions dans un creuset chauffé au rouge, en surveillant l'opération avec Soin en sorte qu'il n'y ait point de sublimation de SbO^3 sur les parois du creuset, on devra donc refouler au fond toute la matière qui tend à se Condenser latéralement, et la mélanger avec soin avec la masse pâteuse ppale; avant d'ajouter de nouveau mélange, on attendra chaque fois la fin de la Combustion de la portion précédemment introduite; quand tout y est, on continuera pendant 20 minutes l'action de la chaleur, en ne négligeant jamais de refouler les efflorescences de SbO^3 qui tendraient à se former. L'oxydation terminée on traite le produit par une grande quantité d'Eau qui enlève d'une part le nitrite de potasse provenant de la destruction de l'excès de nitre, et dédouble de l'autre l'antimoniate neutre de potasse en 2 composés, l'un acide insoluble, l'autre basique Soluble; on sépare le 1er par filtration, la solution du 2d, traitée par q. S. de $SO^3.HO$ fournira du $SO^3.KO$ et une nouvelle dose d'antimoniate acide, qu'on réunira au premier, on lave et on sèche. Voici comment on s'y prendra pour reconnaître si un antimoine diaphorétique est ou non exempt de SbO^3; on en fera digérer une portion avec q. S. de crème de tartre au bain-marie; pour peu qu'il y ait des traces de SbO^3, il se formera une qté correspondante d'Emétique & le liquide filtré pourra donner par évaporation des cristaux d'émétique, de plus acidulé par l'$\bar{A}$ il donnera un ppté orange par HS.

Du Kermès. Pour ppr du Kermès pur il faut avant tout employer un SbS^3 pur, c'est du moins le procédé le plus sûr pour obtenir du Kermès exempt d'As. Le SbS^3 peut s'obtenir ou bien en mélangeant & faisant fondre ensemble 5 p. de S et 13 p. de Sb pur (par réduction de SbO^3), ou bien par voie humide en faisant digérer en vase clos pendant 5 à 6 h. les substances que voici (SbS^3 ordre en poudre fine 10 p: $KO.CO^2$ – 10 p: $CaO.HO$ – 15 p: – Eau 150 p:), filtrant ensuite & ppant la liqueur par $SO^3.HO$. On prend donc 6 p: de SbS^3 en poudre fine, 128 p: de $CO^2.NaO$ crist. et 1280 p: d'Eau on fait bouillir le tout ensemble dans un vase en fer au contact de l'air pendant au moins 1 heure, on laisse déposer et on filtre le liquide dans une écuelle chauffée; cette écuelle est ensuite entourée d'un bain d'Eau bouillante et abandonnée à elle-même; de cette façon le liquide y Contenu se refroidit très lentement et le Kermès qui s'en sépare par refroidissement est d'une ténuité et d'une teinte remarquablement belles; les eaux-mères de ce premier produit sont soumises à une nouvelle ébullition avec le résidu insoluble de la 1ère opération & fournissent par refroidissement encore une nouvelle dose de Kermès. Voici maintenant ce qui se passe dans cette réaction: il y a d'abord double échange entre une portion de SbS^3 et une qté correspondante de NaO (ne nous occupons pas pour le moment de CO^2, car il n'intervient

 (pas dans la réaction) formation de SbO^3 A de 3 NaS ; l'acide antimonieux ainsi formé décompose une nouvelle portion de $CO^2.NaO$ en formant du $SbO^3.3NaO$ soluble & susceptible de subsister à la temp{re} de l'Ebullition, d'autre part une quantité correspondante de SbS^3 entre en dissolution à la faveur des 3 NaS en formant un autre composé analogue au 1{er} SbS^3, 3 NaS ; mais ce n'est pas tout, l'air intervient à son tour par son O déplace le S d'une fraction de NaS en formant de nouveau du NaO, le S ainsi déplacé se reporte sur une portion de SbS^3, la transforme en SbS^5 qui reste combiné au NaS non décomposé sous forme de $SbS^5.3NaS$. Ce dernier composé est loin d'être insoluble à froid, il se dissout en effet dans 4 à 5 p: d'Eau froide ; quant à SbO^3 il se pptte en totalité par le refroidissement, le $SbO^3.3NaO$ se démolissant entier dans ces conditions ; enfin SbS^3 se pptte également par refroidissemt, mais non en totalité, car à froid 3 NaS retiennent en dissolution 1 Equivalent de SbS^3, tandis qu'à l'Ebullition la même portion de NaS dissolvait une bien plus forte proportion de SbS^3 ; le pptté qui se formera, le Kermès sera donc un mélange en proportions plus ou moins définies de SbS^3 & de SbO^3 ; et en effet l'examen microscopique démontre que ces 2 composés y sont simplement juxtaposés ; ajoutons en outre que c'est SbO^3 qui se dépose en dernier lieu. Le Kermès doit son activité médicamenteuse au SbO^3 qu'il renferme, d'ailleurs ppré par le procédé du Codex il peut être considéré comme présentant toujours une composition constante. Pour reconnaître si le Kermès n'est pas rien que du SbS^3, il suffit de le traiter à chaud par de l'acide tartrique ou de la Crème de tartre qui n'auront aucune action sur un SbS^3 pur, mais qui formeront si c'est véritablement du Kermès, du tartrate d'antimoine ou de l'Emétique pptable en orange par HS si la liqueur est acide.

Soixante & Troisième Leçon du 25.6.67

Après l'Ebullition du SbS^3 dans la liqueur alcaline, il se forme par le repos un dépôt de nature assez complexe constitué en partie par du SbO^3 et par un oxysulfure. Les anciens l'appelaient Crocus Metallorum. Les eaux-mères du sein desquelles s'est déposé le Kermès retiennent en dissolution du Sulfantimoniate sodique SbS^5, 3 NaS & un peu de Sulfantimonite ; si le SbS^3 qui a servi de point de départ était un composé chimiquement pur, rien n'empêche de faire servir, suivant la prescription de l'ancien Codex, ces eaux-mères à la ppration du Soufre Doré, il suffit de les ppter par HCl. Mais si l'on s'est servi de SbS^3 du commerce renfermant par suite du AsS^3, il est évident que la totalité de l'As se trouvera dans ces eaux-mères à l'état de $AsS^5.3NaS$, et par suite le Soufre doré qu'on obtiendrait renfermerait la totalité de l'As du SbS^3 sous forme de AsS^5. Dans tous les cas il est plus avantageux de faire du Soufre Doré le sujet d'une ppration spéciale ; le produit obtenu par l'un des procédés que nous allons décrire présentera toujours une couleur uniforme & une teinte également belle & veloutée.

Le ppé sur lequel reposent ces procédés est dû à Schlippe, pharmacien de Mayence qui a reconnu que pour obtenir du Soufre Doré exempt d'AsS^5, le moyen le plus sûr était de faire passer SbS^5 à l'état d' $SbS^5.3NaS$ sel cristallisable ; en effet dans ces conditions AsS^3, impureté la plus dangereuse du Sulfure d'Antimoine passe également à l'état d'AsS^5, 3 NaS, sel incristallisable qui reste dans les eaux-mères ; ce sulfantimoniate sodique, composé défini et d'une cristallisation fort nette, pouvant ensuite être purifié par 2 ou 3 cristallisations répétées jusqu'à des dernières traces de sulfarséniate. Nous pourrons opérer par voie sèche ou par voie humide : dans le premier cas on fera fondre ensemble dans un creuset de Hesse jusqu'à fusion tranquille 8 p: de $SNaO^4$ sec, 4 p: de SbS^3 du commerce pulvérisé et 2 parties de charbon ; on choisit le creuset de manière qu'il soit rempli aux 2/3, on le place sur un fromage présentant une surface plus considérable que le fond du creuset, en outre (& cela soit dit pour toute calcination en général) on a soin de remplir le fourneau de C noir, puis à la hauteur du creuset seulement on met des charbons allumés ;

en commençant à chauffer le creuset par en bas, on risque de le voir se briser, la partie inférieure du creuset qui est toujours plus épaisse venant alors à se dilater, sous l'influence d'un apport de calorique trop rapide, une dilatation inégale; en commençant au contraire à chauffer par en haut la chaleur descend facilement & se répartit également; d'autre part en chauffant par en bas, même en supposant que le creuset résiste, on déterminera la fusion de la portion inférieure de la masse ce qui est au dessus étant encore solide, cette fusion donnant lieu à une production abondante de gaz, ce dernier peut soulever la masse ne trouvant pas une issue assez rapide et donner lieu à des projections. La masse fondue est ensuite versée dans une chaudière en fonte préalablement chauffée, et après refroidissement on fait dissoudre dans 12 fois son poids d'Eau bouillante, puis on ajoute 1p: de S et on continue l'ébullition jusqu'à ce que le S refuse de s'y dissoudre; on filtre, par évaporation & cristallisation on obtiendra des cristaux de Sel de Schlippe $SbS^5. 3NaS, 18aq$; ces cristaux que l'on purifiera par 2 cristallisations successives se couvrent à l'air d'une couche superficielle de Kermès.

Le procédé du Codex permet de préparer ce sel qui nous servira tout à l'heure à préparer le S. doré par voie humide; voici comment: les proportions d'ingrédients destinés à réagir sont les suivantes: SbS^3 en poudre fine 10p:, S. 1 partie, $CO^2 NaO$, 10p:, $CaO.HO$, 15 p, Eau 150p: on commence par humecter avec soin le mélange de S et de SbS^3 qu'on fait ensuite digérer à une douce chaleur et en vase clos pendant 4 à 5h: avec la dissolution de $CO^2 NaO$ dans l'eau additionnée de la chaux délitée; on peut remplacer cette digestion par une ébullition de 1/2 heure à l'air, après quoi on filtre & on fait cristalliser. La production du $SbS^5. 3NaS$ par voie sèche est facile à saisir: C réduit le $SO^3 NaO$ en NaS avec dégagement de gaz CO^2 & de CO, NaS qui entre en combinaison avec SbS^3 en formant du $SbS^3, 3NaS$, l'ébullition subséquente de ce premier produit avec le S en amène la transformation en persulfantimoniate: $SbS^3 + S^2 = SbS^5, 3NaS$.

Si nous procédons par voie humide, voici ce qui se passe: $CaO.HO$ décompose $NaO.CO^2$ en formant du $CaO.CO^2$ et de la $NaO.HO$ qui réagit sur SbS^3 en formant du sulfantimonite, & c'est ce sulfantimonite qui se persulfurant ensuite devient $SbS^5. 3NaS$. L'emploi du $CO^2 NaO$ est bien plus avantageux que celui du $CO^2 KO$, le $SbS^5. 3NaS$ cristallisant beaucoup plus facilement que le $SbS^5. 3KS$. — Le sel ainsi obtenu & purifié est redissous dans 8 fois son poids d'Eau, la dissolution est enfin versée dans 10 fois son poids d'Eau contenant 8% de $SO^3.HO$, et dans ces conditions il y a décomposition du sulfantimoniate, dégagement de HS (aussi cette opération devra t'elle se faire à l'air libre & non dans un appartement clos, pour éviter toute intoxication), & précipitation d'un SbS^5 plus ou moins hydraté qui constitue le Soufre Doré; mais avant d'en venir là il faut procéder à la purification de $SO^3.HO$; dans ce but on l'étend de 6 à 8 fois son poids d'eau (précipitation partielle du $SO^3.PbO$), et on y fait passer un courant d'HS qui d'abord précipite tout le reste du PbO^4 à l'état de PbS, précipite ensuite AsO^3 à l'état d'AsS^3; s'il As y existe à l'état de AsO^5, l'action de HS sera beaucoup plus lente, dans ce cas il y a d'abord réduction d'AsO^5 en AsO^3 ($AsO^5 + 2HS = 2HO + S + AsO^3$) lequel seulement est précipité par HS. ($AsO^3 + 3HS = AsS^3 + 3HO$); le liquide filtré sert ensuite à la précipitation du Soufre Doré. On devra toujours verser la dissolution de sel de Schlippe dans la liqueur acide & non faire l'inverse; dans le 1er cas on aura toujours un produit d'une couleur constante & bien homogène, en faisant l'inverse la couleur est souvent brune & orde variable même pour le produit d'une même opération. cela tient à la formation de composés plus ou moins complexes, de produits basiques de constitutions fort variables.

Du Citrate de Magnésie. L'acide citrique est tribasique; il peut donc former 3 catégories de sels, c'est le cas aussi pour les Citrates de magnésie; aussi n'est-il pas rare de voir le citrate tribasique, surtout s'il a été préparé dans de mauvaises conditions, donner lieu à la production de composés insolubles & de basicités différentes. Voici un procédé dû à un chimiste belge,

et qui permet d'obtenir un Citrate de composition toujours identique et se conservant toujours parfaitement soluble : on triture ensemble 20 p. d'acide Citrique exempt d'acide tartrique et 12 p. de MgO blanche, et on maintient le mélange pendant plusieurs jours dans un flacon ouvert à une tempre. de 20° à 30° ; la qté d'Eau de cristallisation contenue dans l'acide citrique est suffisante pour déterminer la décomposition ; CO^2 se dégage peu à peu ; quand tout dégagement a cessé, on laisse encore le mélange qqes jours à l'Etuve entre 25° & 30°, puis on le serre dans des flacons bien bouchés ; le produit ainsi obtenu se dissout toujours avec facilité.

De l'Iodure Potassique. La préparation de l'IK par action de l'iode sur une dissolution de $KO.HO$ présente l'inconvénient que voici : 1/6 de l'I se transforme en $IO^5.KO$, ce qui nécessite une évaporation à sec suivie d'une Calcination au rouge pour décomposer l'$IO^5.KO$, Calcination qu'il n'est pas possible de faire sans perte sensible de KI qui est loin d'être complètement fixe à cette température. – On peut aussi transformer l'I en FeI (opération qui est également toujours accompagnée de pertes en I) et décomposer FeI par CO^2, KO.

Voici un procédé qui n'est pas sans présenter de l'intérêt au point de vue tant théorique que pratique : on dissout la $KO.HO$ dans q. s. d'Eau (30/300 par ex.), on partage la dissolution en 2 parties égales ; on sature la 1ère moitié par q. s. d'I de manière à obtenir une solution incolore, et ayant déterminé exactement la qté d'I qui a été nécessaire pour produire ce résultat, on ajoute en plus à la même liqueur une 2e qté d'iode égale à la 1ère ; il se forme ainsi du Biiodure KI^2 et du $IO^5.KO$. D'autre part on fait passer jusqu'à refus dans la 2e moitié de KHO^2 un courant d'HS ; formation de $\frac{K}{H}\}S^2$; on mélange ensuite les deux Solutions : le biiodure contenu dans la 1ère réagit sur le KHS^2 de la 2e, en formant 2 équiv. de KI, du S et de l'HS, HS qui réduit l'iodate en Iodure ; de cette façon tout notre K se trouve donc presque directement transformé en KI qu'il suffit de faire cristalliser.

Liebig part du PhI^3 qu'il décompose par l'Eau : $PhI^3 + 3HO^2 = PO^3.3HO + 3HI$; l'HI ainsi formé pourra être séparé par distillation du produit fixe $\frac{Ph}{H^3}\}O^6$ et pourra servir à la préparation de toute sorte de produits iodés purs ; ainsi on pourra le faire réagir sur du $2CO^2.KO.HO$ reconnu pur de chlorures, de sulfates & de SiO^3, et obtenir ainsi du KI pur ; quand au résidu fixe on pourra l'utiliser pour la préparation d'acide phosphorique en l'oxydant par q. s. de $NO^5.HO$ avec le Concours de la chaleur & l'Evaporant ensuite dans du Pt.

La préparation du composé PhI^3 demande certaines précautions ; on fait bien de se servir pour cette opération de Ph amorphe dont le maniement est loin d'être aussi dangereux que celui du Ph ordre ; on prendra donc 15 p. de Ph amorphe, 375 gr. d'Eau distillée et 240 gr. d'Iode ; on commence par mélanger sous un peu d'Eau 30 p. d'Iode à la totalité du Ph en triturant avec soin ; combinaison de la totalité de l'I avec une portion du Ph et décomposition par l'Eau du PI^3 ainsi formé au fur & à mesure de sa formation en $PH^3O^6 + 3HI$; quand cette première portion d'I est complètement dissoute et que la solution est décolorée, on verse dans une Capsule de capacité suffisante, on ajoute la totalité de l'Eau, puis mettant le reste de l'I dans une autre Capsule, on décante dans cette dernière une portion de la solution de la 1ère ; à la faveur de l'IH y contenu une portion de l'I entrera en dissolution ; le liquide étant suffisamment saturé d'I on le reverse lentement par décantation dans la 1ère Capsule au Ph en agitant Constamment avec une baguette ; ce 2d mélange étant derechef décoloré, on en décante de nouveau q. s. dans la Capsule à l'I & ainsi de suite jusqu'à ce que tout l'I étant (suffisamment) successivt entré en dissolution dans la liqueur iodhydrique, ce corps se soit parfaite totalement transformé en HI ; en opérant ainsi progressivement et avec précaution, la tempre. du mélange ne s'élève pas suffisamment pendant la réaction pour donner lieu à des pertes sensibles en I, ni même en HI. il ne reste plus qu'à séparer par distillation l'HI des composés oxydés du Ph ; ajoutons qu'il passe qqfois à la distillation un peu d'iode redevenu libre qui restant dissous

a) $6(KO.HO) + 12I = KO.IO^5 + (K^5 I^5, I^6) + 6HO$
b) $6(KO.HO) + 12HS = 12HO + 6(KS.HS)$
c) $6(KS.HS) + (K^5 I^5, I^6) = 6HS + 6S + K^{11}I^{11}$
d) $KO.IO^5 + H^6S^6 = KI + H^6O^6 + S^6$.

dans la solution iodhydrique la colore en rouge plus ou moins foncé.

Du Pyrophosphate de Soude citro-ammoniacal. On part du Phosphate de Soude cristallisé que l'on prive par une calcination graduée d'abord de l'eau de cristallisation, puis de l'Eau basique qu'il renferme; on pousse jusqu'à la fusion tranquille et on coule sur une surface lisse; après refroidissement, on redissout dans l'Eau et on fait cristalliser, on obtient ainsi du Pyrophosphate Cristallisé dont la solution est ensuite pptée par une solution de Fe^2Cl^3; le ppté de $3PO^5, 2Fe^2O^3$ ainsi obtenu est recueilli; d'autre part on sature q.s. d'acide citrique à l'état de Citrate ammonique en y mettant un léger excès d'Ammoniaque, puis on dissout le ppté de $3PO^5. 2Fe^2O^3$ dans cette solution alcaline de citrate Ammonique; on obtient une liqueur d'abord brunâtre qu'il faudra évaporer à une douce chaleur (évaporation au bain-marie à une tempre. ne dépassant pas 60° à 65°; cette précaution devra être appliquée presque généralement à l'Evaporation des Persels de fer, car par évaporation à feu nu il se forme assez souvent une démolition du sel ferrique qui se scinde en produits basiques insolubles et en sels acides solubles) jusqu'à consistance sirupeuse, on étend ensuite en couche mince sur des assiettes, on termine la dessiccation à l'Etuve, & avec un peu d'habileté on finit par obtenir des paillettes limpides de Pyrophosphate ferrique citro-ammoniacal.

Du Cyanure de zinc. On le ppre ordt en pptant du Sulfate de zinc par du Key; mais ce dernier Composé est fort altérable, de plus produit Commercial il est rarement pur & renferme ordt du Cyo.Ko et surtout du CO^2, KO; le ppté de CyZn sera donc pour le moins accompagné de $CO^2 ZnO$ (le Cyo.Ko ne donnant pas de ppté par le $SO^3. ZnO$). Voici un procédé fort avantageux dû à M. Oppermann & qui permet de ppter même avec du $SZnO^4$ impur un Cyanure chimiquement pur; il consiste à faire arriver dans une dissolution de 45 p: de $SZnO^4$ Cristallisé du Commerce et de 43 p: d'Ā.NaO dans 400 p: d'eau distillée additionnée de 1 p: d'acide acétique ordre., un Courant de CyH gazeux obtenu en décomposant du Cyanure jaune par du $SO^3.HO$. Le gaz CyH ne décompose pas le $SZnO^4$, mais il décompose facilement l'acétate de zinc résultat de la décomposition de l'Ā.NaO par le $SO^3. ZnO$.

